А. И. БРОДСКИЙ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

I

ГОСХИМИЗДАТ
1948

А. И. БРОДСКИЙ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТОМ ПЕРВЫЙ

СВОЙСТВА МАТЕРИИ, ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ИЗДАНИЕ ШЕСТОЕ
(ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ)

Допущено Министерством высшего образования СССР в качестве учебника для химических специальностей высших учебных заведений



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1948 ЛЕНИНГРАД

11-5-2

Книга представляет собой курс физической химии, составленный примерительно к учебным программам химических втузов и химических факультетов университетов. Она может быть также использована для ознакомления с основами физической химии преподавателями различных химических дисциплин, инженерно-техническими и научными работниками.

К ЧИТАТЕЛЮ

Издательстсо просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу: Москва, Новая площадь, д. 10, подъезд 11, Госхимиздат

Редакторы: *А. Г. Шихер* и *Д. И. Тумаркин*. Техн. редактор *М. С. Лурье*

Сдано в набор 14/VIII 1947 г. Подписано к печати 23/VII 1948 г.
А06933 Формат 60×92[1]/16. Печатных листов 30,5
Уч.-издат. листов 35,9 Типографских знаков в 1 печ. л. 46 800
Тираж 20 000. Заказ типографии № 740. Изд. № 38. Цена за оба тома 30 руб.

16-я типография треста «Полиграфкнига» ОГИЗа при Совете Министров СССР, Москва, Трехпрудный пер., 9

ОПЕЧАТКИ

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
24	11 сн.	также и этих четырех	первых четырех из указанных
37	2 св.	CH_3COO	CH_3COOD
99	Формула (32)	E_u	E_n
101	Табл. 2, графа 1-я	486 ,71	4862,71
104	2 сн.	190722,263	109722,263
105	14 св.	она	разница
113	12 св.	+ 88,3	+ 89,4
149	22 св.	u_x и $d_x + du_x$	u_x и $u_x + du_x$
194	1 сн.	$= \frac{A}{r}$	$= \frac{A}{r_0^n}$
244	17 сн.	Pt^{+++}	Pt^{++++}
248	Подпись под рис. 82	молекулы.	молекулы H_2.
278	5 св.	$\left(\frac{v}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$
361	2 сн.	$-\Phi_0^{(0)}$	$-\Phi_{O_2}^{(0)}$
415	4 сн.	А. И. Лейпунский	О. И. Лейпунский
419	6 сн.	38 904	38 940
425	21 св.	F_T	Φ_T
434	Табл. 45, графа 2-я	0,2 9	0,279
461	3 сн.	(1917)	(1927)
478	Таблица, графа 2-я	$1{,}01\ 25 \cdot 10^9$	$1{,}01325 \cdot 10^9$
479	Таблица, ат. в. урана	238,0	238,07
482	3 сн.	$(\nu_1'\varphi' + \nu_2'\varphi_2'' + \ldots)$	$(\nu_1'\varphi_1' + \nu_2'\varphi_2' + \ldots)$

СОДЕРЖАНИЕ

ТОМ I

Приложения

ТОМ II

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическая химия принадлежит к числу наук, быстрое развитие которых требует постоянного обновления преподавания и учебных руководств. Это заставляло меня подвергать существенной переработке каждое новое издание своего курса.

Последние 15 лет внесли особенно много нового в теорию химических явлений. За это время были достигнуты огромные успехи в области изучения атомного ядра. В этот же период квантовомеханические представления получили в химии настолько широкое применение, что преподавание физической химии на современном уровне уже не может обойтись без достаточного знакомства с ними и с вытекающими из них новыми взглядами на строение вещества. Также подверглись существенному пересмотру взгляды в областях химической кинетики и катализа, электрохимии и были разработаны новые весьма плодотворные методы вычисления термодинамических функций.

С другой стороны, после широкого и тщательного обсуждения были разработаны новые, отвечающие современным требованиям программы курсов физической химии в высшей школе, которые полностью и без дополнительных пособий не охватывались ни одним из имеющихся учебников.

Все это привело к необходимости радикально переработать курс как по содержанию, так и по методам изложения и последовательности материала. В настоящем виде курс, особенно его второй том, представляет собой, в сущности, новую книгу.

Этот курс составлен применительно к действующим программам химических втузов и химических факультетов университетов. Для первых достаточно материала, данного в книге крупным шрифтом. Мелким шрифтом (петитом) даны дополнения, необходимые для университетского курса, и некоторые типичные расчетные примеры. Петитом дан также небольшой по объему добавочный материал, так как я полагал правильным не ограничивать изложение рамками программ, а предоставить преподавателям некоторый простор в выборе материала, а студентам—возможность полу-

чить первую подготовку к научной деятельности в области физической химии и ее применений. Надеюсь, что в таком виде этот курс может служить не только учебником для студентов и методическим руководством для преподавателей, но и введением в специализацию по физической химии для аспирантов, начинающих научных работников и инженеров-производственников.

В соответствии с современным состоянием физической химии я старался возможно яснее и с достаточной полнотой изложить принципиальные основные методы, на которых строится эта наука: статистический, термодинамический и квантово-механический. Имея в виду специальные их применения, я принужден был в ряде случаев делать уступки в строгости изложения ради его конкретности и доступности читателям, не имеющим специальной подготовки по физике. Объем и характер книги заставили ограничить литературные ссылки монографиями и обзорами, которые позволят читателю подробнее ознакомиться с материалом, выходящим за рамки этого курса.

Числовой материал в таблицах, примерах и в тексте был критически пересмотрен и дополнен с использованием наиболее достоверных новых данных, так что книга может служить до известной степени справочником физико-химических величин, правда, по понятным причинам, очень неполным. Универсальные постоянные, лежащие в основе вычислений, были исправлены согласно новым общепринятым стандартам.

В курсе я старался достаточно полно отразить ведущую роль, которую русская и советская наука играют в ряде фундаментальных областей физической химии, и представить основные наши школы и направления как более ранние, так и современные.

Последовательность в расположении материала отвечает моему педагогическому опыту и не может, так же как и любая иная система изложения, считаться бесспорной. Мне, однако, хотелось бы отметить, что при чтении лекций, которые впервые знакомят студента с физической химией, некоторые преимущества имеет и другой вариант, когда главы I, II и VII излагаются не вначале, а, например, после главы XIII.

В первом томе, по сравнению с изданием 1944 года, сделано большое количество мелких изменений и исправлений, а более значительно переработаны разделы, посвященные изотопии (§ 17),

внутриядерной энергии (§ 59 и 60), электронному сродству (§ 69) и аддитивности энергий связи (§ 178).

Во втором томе, заново написанном и совершенно переработанном, обращено особое внимание на неидеальные растворы и на применение к ним учения об активностях. Современное состояние теории электролитов позволило уже не прибегать к обычным раньше компромиссам между теорией Аррениуса и новыми представлениями, так что последние даны не в виде поправок к первой, а как самостоятельная основа теории равновесия электролитов и теории гальванических элементов. Значительно изменены и дополнены главы, относящиеся к электродным процессам, к кинетике и катализу, где, в частности, даны основы метода переходного состояния.

Несмотря на ряд дополнений и новых разделов, объем курса не только не увеличился, но даже несколько сократился за счет исключения из него химии коллоидов, деталей измерительной техники, технологических применений термодинамики и электрохимии и пр., что достаточно полно освещено в ряде отечественных руководств.

В подготовке этого курса большую помощь оказал мне ряд коллег по специальности, которым я выражаю искреннюю признательность. Также благодарен я редактору издательства канд. хим. наук Д. И. Тумаркину за большую и тщательную работу по окончательной подготовке рукописи к печати.

А. И. Бродский

Сентябрь 1947

ВВЕДЕНИЕ

Материя есть реальная сущность мира и существует объективно, независимо от наших восприятий и ощущений. Свойства образованных ею тел непрерывно изменяются во взаимодействии с окружающей средой. Эти свойства и их изменения познаются нами непосредственно или с помощью приборов. Главная трудность в правильном истолковании свойств тел заключается в том, что ни экспериментатор, ни прибор сами не свободны от внешних воздействий, изменяющих формы восприятий. По мере развития науки и ее обогащения опытом одни теории сменяются другими, более совершенными и правильными, все больше приближая науку к верному отображению и познанию реального мира. Такая постоянная смена взглядов и теорий, однако непременно с учетом предшествовавших взглядов и знаний, составляет одну из характерных особенностей исторического развития науки.

Особое значение имеют свойства материи, связанные с перегруппировками атомов и их групп; их разносторонним изучением занимаются химические науки. Химические явления чрезвычайно разнообразны, однако все они подчиняются общим закономерностям, изучение которых составляет предмет физической химии. Физическая химия занимается обобщением фактического материала разных отделов химии, объединением его в общие закономерности и дальнейшим развитием таких обобщений на основе еще более общих законов, управляющих материей, ее движением и, в частности, ее переходами из одних форм движения в другие.

Название физической химии идет еще от великого русского ученого М. В. Ломоносова, впервые читавшего курс ее в Академии Наук еще в 1752 году и написавшего учебник «Курс истинной физической химии». Теоретические и экспериментальные исследования М. В. Ломоносова привели к фундаментальным открытиям из числа тех, на которых и сейчас в значительной степени основывается физическая химия. Физическая химия как самостоятельная научная дисциплина была основана в России в

1864 г. Н. Н. Бекетовым, впервые создавшим в Харьковском Университете лабораторию и специализацию по этой науке. Возникновение и развитие ряда важнейших областей современной физической химии основываются на периодическом законе элементов, открытом в 1869 г. великим русским ученым Д. И. Менделеевым.

Развитие физической химии исторически обусловлено, главным образом, двумя обстоятельствами.

Во-первых, оно отвечало потребностям техники в определении наиболее выгодных условий ведения технологических процессов. Для этого нужно было овладеть теорией этих процессов, научиться ими управлять, предвидеть их результаты и уметь находить новые полезные технологические процессы. Многие важнейшие новые производства возникли и продолжают возникать на базе теоретической химии и без нее не могли бы быть реализованы. Вместе с тем изучение связи между составом и свойствами тел дало разнообразные физико-химические методы анализа и производственного контроля, получившие широкое распространение и все более вытесняющие классические химические методы анализа.

Во-вторых, обобщение химических явлений поставило на очередь важнейшие теоретические проблемы и заставило пересмотреть самые основы физических наук. Атомистика, бывшая вначале чисто химической проблемой, привела к развитию статистических методов в физике, ныне являющихся одним из наиболее важных и плодотворных ее орудий. Развитие другого важного и общего физического метода—термодинамики—также всегда было тесно связано с проблемой изучения течения химических реакций. Наконец, и квантовая механика, являющаяся одним из величайших современных научных обобщений, в значительной степени обязана своим возникновением потребности в объяснении механизмов химических реакций и связи между свойствами тел и строением образующих их молекул и атомов. В этом пересмотре основ физики химия сыграла решающую роль, но и для химии развитие физики имело столь же большое значение, и объяснение химических явлений стало возможным лишь после того, как физика обогатилась современными экспериментальными и теоретическими методами. Затруднительно было бы определить, что дало более плодотворные результаты: влияние химии на физику или, наоборот, влия-

ние физики на химию. Сейчас обе науки так тесно переплелись, что часто нет возможности отчетливо разграничить принадлежность той или иной задачи к области химии или физики; во многих случаях это определяется не столько содержанием задачи, сколько углом зрения, под которым она рассматривается.

Физическая химия пользуется, главным образом, тремя методами теоретического обобщения. Каждый из них имеет свои области применения и самостоятельную ценность, но лишь совместное пользование ими дает достаточно полное решение задач. Эти методы следующие: статистический, термодинамический и квантово-механический.

Все тела ощутимых размеров построены из огромных скоплений более или менее беспорядочно движущихся частиц—атомов и молекул. Такие скопления частиц имеют свои специфические законы движения, дополняющие законы движения каждой отдельной частицы, и эти законы определяют и объясняют ряд важных и характерных свойств тел. Эта область явлений рассматривается *кинетической теорией* или, в более общей форме, *статистической физикой*, которая широко применяется в этом курсе для объяснения свойств тел в трех агрегатных состояниях, при рассмотрении вопросов, связанных со скоростями химических реакций, химическим равновесием и т. д.

До известной степени противопоставлением статистическому методу является метод *термодинамический*, принесший богатые плоды и до сих пор остающийся основанием всех энергетических расчетов и расчетов химических равновесий. Этот метод, занимающий особенно большое место в курсах физической химии, является прежде всего широким обобщением фактического материала в области взаимной связи и взаимных превращений разных форм энергии. Законы термодинамики, по существу, являются выражением суммарного результата статистических закономерностей, и все выводы термодинамики в применении к химии могут в принципе быть получены также и с помощью статистического метода, однако в большинстве случаев гораздо более сложным путем. Важно то, что применение термодинамики не требует знания механизма процессов, в то время как для статистического описания это необходимо. Поэтому применение термодинамики в ее классических рамках более просто и не зависит от полноты

или правильности наших сведений о внутреннем механизме процессов. Зато термодинамический метод никогда не может дать столь полных сведений, как статистический, и должен быть дополнен последним во всех случаях, когда задачу требуется решить теоретическим путем до конца, вплоть до числовых результатов.

Специфические различия в свойствах и поведении тел при одинаковых внешних условиях заложены в различном строении их атомов и молекул. Поэтому естественно было бы искать объяснение химических явлений в свойствах атомов и молекул и в том, что происходит с ними при реакции. Попытки построения теоретической химии на этой основе были многочисленны и никогда не прекращались. До недавнего времени они кончались неудачей, так как законы классической физики и, в частности, законы механики представляют собой лишь приближения, вполне достаточные для тел, массы которых значительно больше атомных, и несостоятельные для внутримолекулярных и внутриатомных процессов. Для последних, как лишь недавно выяснилось, классическая физика должна быть видоизменена, и их движения должны описываться *квантовой механикой*. За короткое время этот метод проник почти во все разделы физической химии и объяснил ряд основных явлений, остававшихся до этого непонятными.

Элементарные основы всех трех перечисленных методов излагаются в этом курсе лишь в том объеме, который необходим для изучения физической химии. Читателю, посвятившему себя научной работе в области физической химии, необходимо ознакомиться с ними более глубоко по специальным руководствам.

Этот курс начинается с описания свойств веществ в зависимости от их строения и химической природы. После этого излагаются основы термодинамики и ее применения к химическим реакциям. Затем рассматриваются свойства растворов, связь химических явлений с электрическими (электрохимия), учение о скоростях химических реакций и, наконец, фотохимия.

Для глубокого ознакомления с физической химией недостаточно одного лишь теоретического курса. Он должен сопровождаться решением задач и лабораторным практикумом. Обе эти стороны физико-химического образования обеспечены в достаточной мере хорошими руководствами и в этой книге им уделено лишь минимальное место.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Физико-химические свойства материи

ГЛАВА I

Общие свойства

А. Закон сохранения материи

1. Закон сохранения энергии. Энергия может принимать качественно различные формы, которые способны переходить одна в другую. Разносторонний вековой опыт человечества и прежде всего невозможность получения работы без затраты энергии от какого-либо источника («вечный двигатель») приводят к следующему основному закону природы:

Общая энергия изолированной системы остается постоянной, независимо от каких бы то ни было изменений, происходящих в этой системе.

Закон сохранения энергии был в несколько иной форме высказан еще М. В. Ломоносовым (1758). Впоследствии он был формулирован также Сади Карно (1824) и разносторонне обоснован, главным образом, в работах Г. И. Гесса (1840), Джоуля (1840), Майера (1842) и Гельмгольца (1847).

Из закона сохранения энергии непосредственно следует, что одно и то же количество энергии одной формы может быть переведено лишь в строго определенное количество энергии другой формы (закон эквивалентности, подробнее рассматриваемый в § 183).

Например, каким путем и в каком приборе мы ни превращали бы теплоту в механическую работу, из каждой большой калории теплоты будет получаться всегда 426,8 *кгм* работы. Эта величина носит название механического эквивалента одной большой калории или, короче, *механического эквивалента теплоты*. Такие эквиваленты существуют между любыми формами энергии, что позволяет все их измерять в одних и тех же единицах, например в калориях, эргах и т. д. Постоянство этих эквивалентов служит непосредственным и убедительным доказательством закона сохранения энергии.

Некоторые из наиболее употребительных эквивалентов приведены на стр. 4 8.

Если все формы энергии E измерять в одних и тех же единицах, то закон сохранения энергии можно математически выразить следующим соотношением:

$$\sum E = \text{const} \tag{1}$$

где суммирование распространено на все формы энергии, заключенной в рассматриваемой изолированной системе.

2. Закон сохранения массы. Согласно этому закону *масса изолированной системы остается постоянной, независимо от каких бы то ни было изменений, происходящих в этой системе.*

Закон сохранения массы был высказан еще в 1748 г. М. В. Ломоносовым и впервые экспериментально доказан им в 1756 г. по постоянству веса при прокаливании запаянного сосуда, содержащего свинец и воздух*. Аналогичные опыты с нагреванием ртути в атмосфере воздуха через 18 лет после Ломоносова повторил Лавуазье, также формулировавший на основании их закон сохранения массы, однако лишь в 1779 г. Этот закон положил начало химии как точной количественной науке.

Математически закон сохранения массы можно для изолированной системы формулировать соотношением

$$\sum M = \text{const} \tag{2}$$

3. Эквивалентность массы и энергии. Теория относительности** Эйнштейна (1905) устанавливает замечательную связь между массой тела и общей его энергией: *общая энергия любого тела равна его массе, умноженной на квадрат скорости света,* или

$$E = M c^2 \tag{3}$$

где скорость света $c = 2{,}998 \cdot 10^{10}$ *см/сек* (энергия E выражена в эргах, а масса M—в граммах). Это один из фундаментальных законов природы, устанавливающий единство весомой материи и энергии, к которому давно стремилась наука. Масса и энергия представляют собой разные формы движения единой материи, которые эквивалентны друг другу: каждое количество энергии в любой форме имеет определенную массу и каждое количество массы материи имеет определенную энергию.

---

* Эти же опыты показывали несостоятельность господствовавшей тогда гипотезы о флогистоне (весомом теплороде).

** Введением в теорию относительности могут служить книги: А. Эйнштейн, Специальная и общая теория относительности, 1922; М. Борн, Теория относительности Эйнштейна, 1938. Математическое изложение: А. Эйнштейн, Основы теории относительности, 1935; А. Эддингтон, Теория относительности, 1934; Бергман, Введение в теорию относительности, 1947.

Из (3) следует, что всякое изменение энергии ΔE системы сопровождается изменением ее массы ΔM, причем

$$\Delta E = \Delta M \cdot c^2 \tag{4}$$

Вследствие большой величины c ощутимые изменения массы возможны лишь при процессах, связанных с огромными ΔE. Это имеет место лишь при изменениях, затрагивающих атомные ядра. При обычных химических или физических процессах изменения массы совершенно неощутимы.

В химических реакциях ΔE имеет величины, порядок которых не превосходит 10^5 *кал* или 10^{12} *эрг* на моль, чему, согласно (3), отвечает $\Delta M = 10^{12}/9 \cdot 10^{20}$, или порядка 10^{-9} *г*, т. е. около 10^{-9} %, в то время как точность взвешивания не превышает 10^{-7} %. Это объясняет отрицательные результаты разнообразных попыток обнаружить изменение массы в реагирующих системах.

Иначе обстоит дело при ядерных процессах, сопровождающихся огромными энергетическими эффектами порядка $10^{18}-10^{19}$ *эрг* на моль, что дает ΔM порядка $10^{-3}-10^{-2}$ *г* на моль.

Например, два водородных ядра и два нейтрона дают ядро гелия, но атомный вес последнего (4,00390) на 0,0303 единицы меньше суммы атомных весов первых, равной 4,03420, откуда $\Delta E = 0{,}0303 \cdot 9 \cdot 10^{20} = 2{,}73 \cdot 10^{19}$ *эрг* $= 6{,}5 \cdot 10^{11}$ *кал* на 1 грамматом He.

Дальнейшие примеры применения (4) к ядерным процессам и экспериментальное подтверждение этого соотношения даны в § 49.

В тесной связи с (3) находится другое важное следствие из теории относительности, согласно которому масса тела зависит от его скорости, а именно:

$$M = \frac{M_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \tag{5}$$

где: M_0 и M — массы в состоянии покоя и при движении со скоростью v, а c — скорость света.

Это изменение массы заметно лишь при очень больших скоростях. Соотношение (5) было экспериментально подтверждено на очень быстрых электронах радиоактивного излучения по величинам их отклонений, зависящих от массы, в электрических полях.

4. Закон сохранения материи. Изложенное выше можно объединить соотношением

$$\sum (E + Mc^2) = \text{const} \tag{6}$$

которое можно рассматривать как *наиболее общее физическое выражение закона сохранения материи* или как *обобщение закона сохранения энергии* (1), справедливое для любых систем и любых изменений в них. Разные формы энергии, объединенные в слагаемые E и Mc^2, представляют собой разные формы движения единой и нерушимой материи.

Все попытки опровержения закона сохранения энергии в его обобщенном виде (6) неизменно кончались неудачей.

Справедливость закона сохранения энергии доказана постоянством измеренных эквивалентов энергии (с точностью до 0,01%), применением его к расчету спектральных линий (с точностью до 0,0001%) и т. д. Наиболее строгую его проверку дают многочисленные ядерные реакции, сопровождающиеся огромными энергетическими эффектами; при них соотношение (6) всегда точно соблюдается (§ 49).

5. Единицы измерения энергии. В физике энергию обычно измеряют в *эргах* (*э*) или в 10^7 раз бо́льших единицах—*джоулях* (*дж*). Один эрг соответствует работе силы в одну дину на одном сантиметре пути.

В физической химии энергию чаще измеряют в тепловых единицах—*малых калориях* (*кал*) или в 10^3 раз более крупных—*больших калориях* (*ккал*). Малая калория равна количеству теплоты, необходимой для нагревания 1 *г* воды на 1° при 15° (от 14,5° до 15,5°).

Международным соглашением для соотношения между эргом и калорией принято следующее наиболее достоверное опытное число:

$$1\ \textit{кал}\,(15^\circ) = 4{,}1855 \cdot 10^7\ \textit{эрг}$$

При изучении элементарных процессов чаще пользуются в качестве единицы энергии *электронвольтом* (eV), равным кинетической энергии, приобретаемой одним электроном в ускоряющем поле с разностью потенциалов в 1 вольт. Эта энергия равна произведению заряда электрона ($e = 4{,}803 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.) на разность потенциалов в 1 вольт (V=1/299,8 эл.-ст. ед.) или

$$1\ \text{eV} = 1{,}602 \cdot 10^{-12}\ \textit{эрг}$$

При рассмотрении ядерных процессов применяют в 10^6 раз более крупную единицу—*мегаэлектронвольт* (MeV).

Для сравнения этой единицы энергии с термохимическими данными, которые относят к молю, содержащему $N_0 = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ частиц, и выражают в больших калориях, надо величину электронвольта умножить на N_0 и разделить на эквивалент одной большой калории:

$$1\ \text{eV соответствует}\ \frac{1{,}602 \cdot 10^{-12} \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23}}{4{,}1855 \cdot 10^7 \cdot 10^3} = 23{,}05\ \textit{ккал/моль}$$

Согласно (3) одному грамму массы соответствует энергия $c^2 = 8{,}988 \cdot 10^{20}$ *эрг*. Масса атома или молекулы в граммах равна атомному или молекулярному весу, деленному на N_0.

Поэтому изменению молекулярного веса на одну единицу отвечает c^2/N_0 *эрг*.

Одной единице атомного веса соответствует

$$\frac{8{,}988 \cdot 10^{20}}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 1{,}492 \cdot 10^{-3}\ \textit{эрг}\ \text{или}\ 931{,}5\ \text{MeV на одну молекулу.}$$

Б. Атомная теория

6. Стехиометрические законы. Уже в V—IV вв. до нашей эры греческие философы (Лейкипп, Демокрит и др.) представляли себе материю в виде собрания мельчайших атомов. Этот взгляд развивали на протяжении веков многие философы и ученые, но лишь в начале XIX в., после классических работ Дальтона, атомно-молекулярная теория прочно укоренилась в химии*.

Основой этой теории послужили простые *стехиометрические законы*, управляющие химическими процессами и рассматриваемые в курсах общей химии (законы постоянства состава, кратных отношений, кратных объемов, закон Авогадро). Попытки объяснить их, не пользуясь атомно-молекулярными представлениями, встретили бы непреодолимые затруднения. Этих законов было достаточно для прочного обоснования атомно-молекулярной теории, и в XIX в. наука не располагала иными данными, подтверждающими реальность атомов и молекул, кроме того опытного материала, который обобщается этими законами, и некоторых других косвенных признаков.

Сейчас с помощью соответствующих приборов можно наблюдать отдельные молекулы, атомы и составные части последних, фотографировать их траектории и изучать их свойства. Более того, сейчас точно известна форма многих молекул и расположение в них атомов, а для последних (представлявшихся прежде сплошными и неделимыми частицами) известны детали внутреннего строения.

7. Электроны**. Одной из составных частей всех атомов являются электроны. Они были предсказаны еще Гельмгольцем (1881) на основании физико-химических данных (электрохимический закон Фарадея, § 387), но экспериментально были обнаружены лишь в 1895 г. при электрическом разряде в разреженных газах, а вслед за этим в радиоактивном излучении. Электроны сравнительно легко отщепляются от атомов и молекул. Химические процессы, как и ряд физических явлений, связаны с взаимодействием и перемещением электронов. Поэтому электроны играют исключительно большую роль в химии.

Пионерами объяснения химических явлений с помощью электронных представлений были в первой четверти XX в.

---

* М. В. Ломоносов дал значительно раньше Дальтона правильные представления о различиях между атомами и молекулами и о химических элементах (около 1740 г.), однако эти его работы не были напечатаны и их нашел и опубликовал Б. Н. Меншуткин лишь в 1904 г. (см. Труды Ломоносова по физике и химии под ред. Б. Н. Меншуткина, 1936, и книгу Б. Н. Меншуткина: Жизнеописание М. В. Ломоносова, изд. 3-е, 1947).

** О. Хвольсон, Курс физики, т. I, 6-е изд., 1933.

Л. В. Писаржевский*, А. М. Беркенгейм, Дж. Дж. Томсон, Г. Н. Льюис и др. Первый из них особенно широко применил электронные представления в разнообразных областях химии, а второй — в органической химии.

Электроны, независимо от происхождения, совершенно тождественны. Каждый из них несет элементарный заряд отрицательного электричества:

$$e = \mathbf{4{,}803 \cdot 10^{-10}} \text{ эл.-ст. ед.}$$

$$e = \mathbf{1{,}602 \cdot 10^{-20}} \text{ эл.-магн. ед.}$$

величина которого была найдена разными методами с согласными результатами (большей частью от 4,77 до $4{,}81 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.). Указанная величина была недавно принята в результате критической обработки экспериментального материала из ряда наиболее достоверных новых работ, и ныне общеупотребительна**. До этого общепринятой была величина $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., основанная на данных Милликена (1917), измерившего потенциалы, поддерживающие заряженные капельки масла во взвешенном состоянии между пластинками конденсатора.

Заряд электрона представляет собой наименьшую величину наблюдаемых в природе зарядов электричества и с этой точки зрения электрон можно рассматривать как атом отрицательного электричества. Этому элементарному электрическому заряду отвечает одинаковый с электроном, но противоположный ему по знаку положительный заряд ядра атома водорода (протон) или положительного электрона (позитрон, § 45).

Масса покоящегося или медленно движущегося электрона в 1840 раз меньше массы атома водорода:

$$m_0 = 9{,}107 \cdot 10^{-28} \text{ г}$$

Ее обычно находят из удельного заряда электрона:

$$\frac{e}{m_0} = 5{,}274 \cdot 10^{17} \text{ эл.-ст. ед./г}$$

который измеряют по величине отклонения электронов в электрическом и магнитном полях и рядом других методов.

Движущийся электрон имеет, согласно (5), бóльшую массу, чем покоящийся. Эта релятивистская поправка становится значительной для очень быстрых электронов. Например, в радиоактивном излучении скорости электронов достигают 99,8% от скорости света; в этом случае $m = 16\, m_0$.

По ряду свойств электроны представляют собой материальные частицы, подобные атомам и молекулам, способные самостоятельно существовать и перемещаться. Вместе с тем, некоторые свойства их обнаруживают

---

* Л. В. Писаржевский и М. А. Розенберг, Неорганическая химия, 1933.

** Р. Т. Бердж, Успехи физических наук **26**, 74 (1944).

волновую природу электронов (§ 28 и 130). Эта двойственность, наиболее наглядно проявляющая себя в электронах, характерна также для атомов и молекул. Она лежит в основе излагаемой ниже квантовой механики.

Такая же двойственность характерна и для электрических явлений, которые находят объяснение как на основе волновой теории Фарадея-Максвелла (натяжения и волны в фиктивном мировом эфире), так и на основе электронной теории электричества Лоренца. Обе точки зрения не противоречат одна другой, а друг друга дополняют.

Электрон не имеет определенного, строго фиксированного размера, но если представить его в виде проводящего шарика, размеры которого таковы, что заряд и поле его равны заряду и полю электрона, то согласно закону Кулона энергия такого шарика равна $e^2/2r$. Приравняв ее, согласно (3), величине $m_0 \cdot c^2$, находим для «радиуса» электрона

$$r = \frac{e^2}{2m_0c^2} = 1,4 \cdot 10^{-13}\ см = 1,4 \cdot 10^{-5}\ Å$$

8. Атомные веса. Стехиометрические законы позволяют находить соотношения между массами различных атомов, но не их абсолютные величины. Эти массы в химии выражают в условных единицах. Раньше в качестве такой единицы принимали массу атома водорода. Начиная с 1905 г. международным соглашением в основу положена несколько меньшая величина, а именно $^1/_{16}$ часть массы атома кислорода, т. е. принято*

$$O = 16,00000$$

Массы атомов, выраженные в таких единицах, называют несколько неточно *атомными весами*. В этих единицах H = 1,0080.

Количество граммов, равное атомному или молекулярному весу, называется *грамматомом* или *граммолекулой* (сокращенно *моль*). Один грамматом или один моль содержит $N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$ атомов или молекул (*постоянная Авогадро*).

К определению атомных весов ведет химический анализ, дополненный каким-либо добавочным соотношением, позволяющим сделать выбор между кратными величинами, даваемыми анализом. Для газов и паров таким дополнением могут служить закон Авогадро и закон кратных объемов. Для твердых тел можно пользоваться правилом изоморфизма (§ 118) или законом теплоемкостей Дюлонга и Пти (§ 204). Первое заключается в том, что родственные по строению соединения имеют одинаковую кристаллическую форму, что позволяет выбирать атомные веса по аналогии с изоморфными соединениями, для которых атомные веса составных частей известны. Согласно второму удельные теплоемкости твердых элементов, умноженные на атомные веса, дают величины, близкие к 6,4. Из других критериев для выбора атомного веса следует отметить положение элемента в периодической системе Менделеева, определяемое его свойствами.

* О влиянии изотопии на единицу атомных весов см. § 15.

Точность определения атомных весов путем химического анализа и измерения плотности пара была доведена до большого совершенства в исследованиях Стаса (середина XIX в.), Браунера и особенно в ряде новых работ; однако и сейчас не все атомные веса определены этими методами точнее, чем до 0,1 единицы, и ни один, кроме самых легких элементов, точнее, чем до 0,002 единицы.

Новые физические методы дают точность, достигающую тысячных долей процента. К ним принадлежат: масс-спектрографический метод (§ 13), спектральный метод (§ 14) и изучение энергетических балансов ядерных реакций (§ 49). Однако эти методы дают атомные веса отдельных изотопных разновидностей элементов, а не «средние» атомные веса, которые определяют весовые количества элементов, вступающих в обычные химические реакции (см. ниже).

Таблица атомных весов периодически исправляется особой международной комиссией. В ней дается столько десятичных знаков, что предпоследний может считаться достоверным (см. таблицу периодической системы Д. И. Менделеева на стр. 479).

9. Химические элементы и их число. В XIX в. химическими элементами называли те наиболее простые составные части, на которые могут быть разделены разные вещества химическими методами. В свете современных данных это определение понятия элемента неточно, и характерным признаком элемента теперь служит число элементарных положительных зарядов его атомного ядра. Это число совпадает, как будет показано ниже, с порядковым номером Z элемента в периодической системе. Иначе говоря, каждый элемент занимает одну из клеток в периодической системе и обладает совокупностью химических свойств, однозначно определяемых этой клеткой*. Атомный вес не может служить характерным признаком элемента, как думали раньше, так как к одной клетке периодической системы может принадлежать несколько изотопных разновидностей одного и того же элемента с разными атомными весами.

Число элементов от самого легкого, водорода с $Z=1$, до кюрия с $Z=96$ равно 96, что подтверждается рядом достоверных признаков (§ 40 и 78). Из них лишь семь с $Z=43$, 61, 85, 87, 94, 95 и 96 остались необнаруженными в природных условиях вероятно потому, что они неустойчивы**. За последние годы были получены искусственным путем, в результате ядерных реакций, радиоактивные изотопы также и этих четырех элементов***. С помощью ядерных реакций недавно были также получены радиоактивные изотопы четырех «транс-урановых» элементов: от $Z=93$ до $Z=96$, которые были названы нептунием, плутонием, америцием

* Не считая небольших различий в свойствах у изотопных разновидностей.

** Сообщение И. и В. Ноддак (1925) об открытии в некоторых минералах элемента с порядковым номером 43, названного ими мазурием, не подтвердилось.

*** См. В. Г. Хлопин, Успехи химии, **13**, 181 (1944); Г. Сиборг, Успехи химии, **15**, 420 (1946).

и кюрием. Плутоний сейчас изготовляют в значительных количествах в качестве практического источника ядерной энергии (§ 60).

Приведенное выше определение химического элемента нуждается в некоторых оговорках. Два изотопа водорода больше отличаются по своим физическим и химическим свойствам, чем элементы редких земель между собой; несмотря на это первые считают одним элементом, а вторые—разными элементами. Это находится в согласии с тем, что у первых Z один и тот же, а у вторых—различный. Однако одиннадцать элементов от $Z=81$ до $Z=92$ имеют около 40 изотопных разновидностей с разными радиоактивными свойствами, которые считают обычно разными элементами, даже если они имеют одинаковые Z. Наоборот, искусственные радиоактивные изотопы разных элементов, несмотря на различия в радиоактивных свойствах, не считают отдельными элементами.

В. Изотопия

10. Сущность изотопии. Раньше считали, что все атомы одного и того же элемента совершенно тождественны. Более новые исследования, описываемые ниже, обнаружили, что большинство элементов встречается в природе (в элементарном виде и в соединениях) в виде смеси двух или более разновидностей с почти тождественными физическими и химическими свойствами, но с разными атомными весами. Эти разновидности одного и того же элемента, имеющие один и тот же порядковый номер и принадлежащие к одной и той же клетке периодической системы, получили название *изотопов.*

Изотопия была открыта с помощью периодической системы элементов одновременно Фаянсом и Содди (1911) у радиоактивных элементов, изотопы которых, при тождественности прочих свойств, сильно отличаются по радиоактивным свойствам (§ 38). Вслед за этим Дж. Дж. Томсон нашел изотопы у атмосферного неона, а Астон (1919) обнаружил, что изотопия свойственна большинству элементов.

11. Магнитный анализ. Разряд электричества через разреженные газы сопровождается расщеплением молекул и атомов на положительные ионы и свободные электроны. Последние летят от катода к аноду, образуя *катодные лучи*, а ионы могут быть изолированы в виде *каналовых*, или *положительных лучей*, если в катоде просверлить каналы, через которые они вылетают, отталкиваемые одноименным зарядом катода. В электрическом или магнитном поле каналовые лучи отклоняются от своего прямолинейного пути на величины, зависящие от силы поля, скорости частиц, образующих эти лучи, и удельного заряда e/m. На этом последнем обстоятельстве основано определение массы частиц каналовых лучей, впервые осуществленное Дж. Дж. Томсоном (1907) и получившее название *магнитного анализа.*

Если магнитное и электрическое поля параллельны друг другу и перпендикулярны к направлению луча, то на фосфоресцирующий

экран или фотографическую пластинку, перпендикулярные к направлению луча, все частицы с разными скоростями и одинаковыми *e/m* ложатся на одной параболе. Каждому сорту частиц с данной величиной удельного заряда отвечает своя парабола.

Одна из типичных фотографий парабол Томсона, относящаяся к смеси CO с парами ртути, изображена на рис. 1. Следует отметить присутствие таких ионов, как C^{++}, O^{++}, CO^{+} и Hg^{++}, которые в обычных условиях не наблюдаются.

В 1913 г. Томсон обнаружил в воздухе частицы, параболы которых отвечают массам 20 и 22; он справедливо приписал эти параболы двум изотопным разновидностям атомов неона. Астон попытался разделить их многократной фракционной перегонкой жидкого неона или диффузией газа, но не получил тогда определенных результатов.

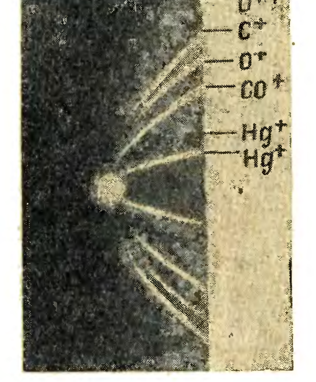


Рис. 1. Параболы Томсона.

Прибор Томсона изображен на рис. 2, где обозначены: *A*—анод, *K*—катод с узким каналом в нем и *H* —фотографическая пластинка. Каналовые лучи проходят магнитное поле электромагнита *MM* и электрическое поле, образуемое пластинками конденсатора *PP*.

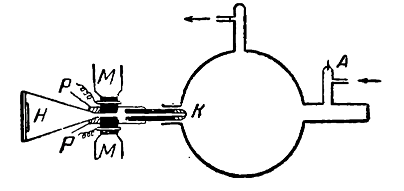


Рис. 2. Масс-спектрограф Томсона.

12. Масс-спектрограф*. Метод Томсона был доведен до высокого совершенства Астоном в его замечательных работах, начатых в 1919 г. Особым расположением электрического и магнитного полей была достигнута такая фокусировка, что частицы с одинаковыми *e/m*, но с разными скоростями образуют не параболу, а черточку. Такие черточки располагаются на одной прямой на расстояниях, пропорциональных величинам *e/m*; это сильно увеличивает точность промеров.

* Подробности о магнитном анализе, масс-спектрографах и полученных с ними результатах см.: О. Хвольсон, Курс физики, т. I, 6-е изд., 1933; Ф. Астон, Изотопы, 1923; Дж. П. Гарнвелл и Дж. Ливингуд, Экспериментальная атомная физика, 1936.

Примеры фотографий Астона приведены на рис. 3. По внешнему виду они очень напоминают фотографии оптических спектров, откуда и название *масс-спектрографии* для метода Астона.

В качестве сравнительно простого примера разнообразных конструкций масс-спектрографа можно привести прибор Демстера (1922), схема которого изображена на рис. 4. Пучок положительных ионов, испускаемых

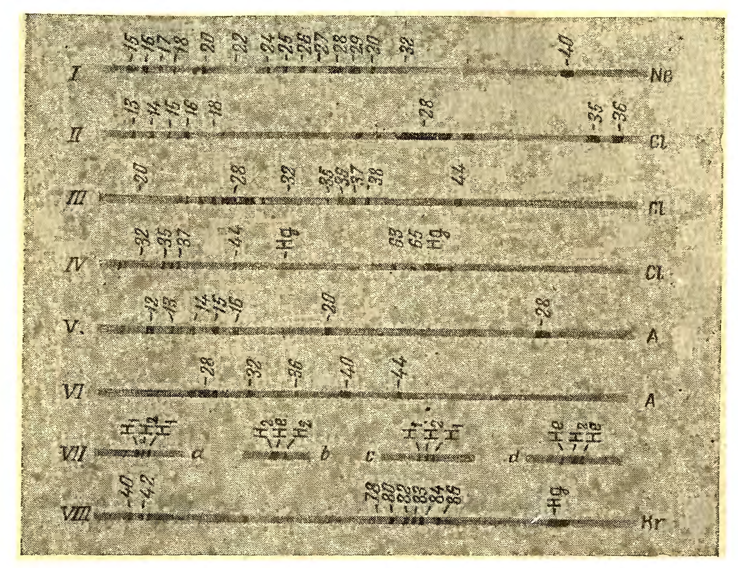


Рис. 3. Массовые спектры Астона.

анодом A, проходит через ускоряющее электрическое поле к диафрагме S_1, а затем через вторую диафрагму S_2 поступает в камеру, помещенную между полюсами электромагнита. В ней пучок ионов движется по круговой траектории BC и выходит через щель S_3 в фарадеев цилиндр F, соединенный с электрометром или другим прибором E, измеряющим заряд, приносимый ионами. Магнитное поле фокусирует пучок так, что все частицы с одинаковым e/m попадают в одну и ту же точку C. Изменением сил электрического или магнитного поля можно последовательно пропускать в цилиндр F пучки с разными e/m. Вместо фарадеева цилиндра F и электрометра E можно поместить в плоскости BC фотографическую пластинку и получить на ней весь массовый спектр, как в приборе Астона.

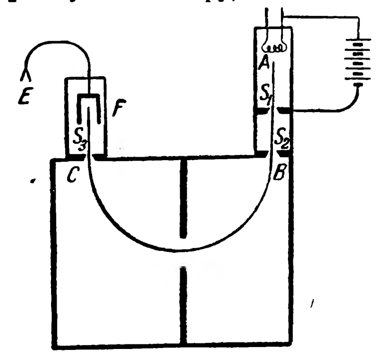


Рис. 4. Масс-спектрограф Демстера.

Масс-спектрограф нашел применение также в качестве аналитического прибора, например для обнаружения свободных радикалов при химических реакциях, для анализа и разведки нефти и пр.

13. Результаты масс-спектрографических исследований. Изучение массовых спектров привело к неожиданным результатам. Оказалось, что многие хорошо исследованные элементы, в однородности которых раньше не было сомнений, состоят на самом деле из смеси изотопов. Например, на рис. 3 можно ясно видеть следы от частиц с массами 35 и 37, представляющих два изотопа хлора, а также два следа отвечающих им хлористых водородов HCl^{35} и HCl^{37} с массами 36 и 38.

Полная таблица стабильных изотопов, найденных к 1945 г., содержит 85 элементов с 290 их изотопами. К ним надо прибавить 40 изотопов природных радиоактивных элементов и не менее 400 искусственно получаемых радиоактивных изотопов почти всех элементов. Таким образом, сейчас известно не менее 730 разных атомных ядер, принадлежащих 96 элементам периодической системы.

Для обозначения изотопа к символу элемента сверху справа прибавляют индекс, обозначающий массовое число A (ближайшее к атомному весу целое число). Часто прибавляют также порядковый номер Z элемента в виде нижнего индекса слева*. Например, изотоп кислорода с $A=16$ и $Z=8$ обозначают так: O^{16} или ${}_8O^{16}$.

В методе Астона точность измерения атомных весов сначала достигала 0,1%, что приближалось к точности обычных химических методов. Позднее Астон (1928) довел точность своих измерений до 0,001%, а Байнбридж (1936)—до десятитысячных долей процента.

Некоторые изотопы с точными атомными весами приведены в табл. 1. В основу атомных весов положена изотопная шкала (§ 15).

14. Спектральный метод. Наряду с масс-спектрографическим большое значение приобрел спектральный метод открытия изотопов, особенно пригодный для тех изотопов легких элементов, содержание которых мало. Как будет показано в § 66 и 165, различие в массах вызывает сдвиги в оптических спектрах атомов и молекул. Таким образом, спектр изотопа налагается на основной спектр. По сдвигу линий или полос и отношению их интенсивностей можно найти разности масс и изотопный состав.

Этим путем в 1927—1930 гг. было найдено, что обыкновенный кислород состоит из смеси трех изотопов O^{16}, O^{17} и O^{18} с относительным содержанием 560 : 0,2 : 1, что азот состоит из двух изотопов N^{14} и N^{15} в пропорции 265 : 1, а углерод—также из двух изотопов C^{12} и C^{13} в отношении 99 : 1. Этим же путем был открыт тяжелый изотоп водорода (дейтерий), подробно описываемый ниже.

15. Две шкалы атомных весов. В международной шкале атомных весов за единицу принята $^1/_{16}$ от атомного веса кислорода (O=16,0000). Эта шкала не вызывала никаких сомнений до тех пор, пока не было обнаружено, что природный кислород состоит из

* Применяются также такие обозначения: ${}^{16}_{8}O$ и O^{16}_{8}.

Таблица 1

Точные атомные веса и упаковочные множители некоторых изотопов

Ядро	Z	A	Ат. вес	p	Ядро	Z	A	Ат. вес	p
H^1	1	1	1,00813	+81,3	O^{16}	8	16	16,00000	0,0
H^2	1	2	2,01473	+73,6	O^{17}	8	17	17,0045	+2,6
He^4	2	4	4,00390	+ 9,7	O^{18}	8	18	18,00369	+2,2
Li^6	3	6	6,01686	+28,1	F^{19}	9	19	19,00452	+2,3
Li^7	3	7	7,01818	+25,9	Ne^{20}	10	20	19,99881	—0,6
Be^9	4	9	9,01516	+16,8	Ne^{21}	10	21	20,99968	—0,2
B^{10}	5	10	10,0163	+16,3	Ne^{22}	10	22	21,99864	—0,6
B^{11}	5	11	11,0129	+11,7	Cl^{35}	17	35	34,9813	—5,4
C^{12}	6	12	12,00398	+ 3,3	Cl^{37}	17	37	34,9788	—5,7
C^{13}	6	13	13,00761	+ 5,8	Ar^{38}	18	38	37,974	—6,8
N^{14}	7	14	14,00750	+ 5,3	Ar^{40}	18	40	39,9750	—6,2
N^{15}	7	15	15,00489	+ 3,3					

смеси трех изотопов со значительным преобладанием наиболее легкого из них, который в этой шкале имеет атомный вес 15,996.

Указанная *химическая шкала* атомных весов удобна в химии, где приходится иметь дело со смешанными элементами и где при определении атомных весов (по плотности пара или по анализу соединений) их, в конечном счете, относят к обыкновенному смешанному кислороду.

Наоборот, при масс-спектрографическом или спектральных измерениях или при изучении ядерных реакций приходится иметь дело с изолированными изотопами, и шкала атомных весов не должна зависеть от случайных и часто чувствительных колебаний в их относительном содержании. Поэтому более правильна *изотопная*, или *физическая шкала* атомных весов, в основе которой лежит $^1/_{16}$ атомного веса легкого изотопа кислорода, принятого равным 16,0000. В этой шкале обыкновенный кислород, содержащий кроме O^{16} примеси тяжелых изотопов O^{17} и O^{18}, имеет атомный вес 16,0044. Для перехода от химической шкалы к изотопной надо атомные веса помножить на 1,00027.

Переводный множитель 1,00027 зависит, очевидно, от пропорции O^{16}, O^{17} и O^{18} в обыкновенном кислороде. Она подвержена значительным колебаниям. Например, кислород атмосферы содержит на 5% больше O^{18}, чем кислород речной воды. Вообще же эта пропорция известна сейчас не точнее, чем до 10% (0,00003 единицы в переводном множителе).

Различие обеих шкал атомных весов сыграло большую роль в изучении изотопии и привело к открытию тяжелого водорода. Астон нашел в изотопной шкале H=1,00778, чему отвечает число 1,00756 в химической шкале.

На самом деле точные определения давали в последней 1,00777*, что можно было приписать примеси H^2 в отношении 1 : 4500. Действительно, руководствуясь этими предположениями, Юри, Брайквид и Мерфи (1932) открыли тяжелый изотоп водорода спектральным методом, предварительно обогатив им жидкий водород путем испарения до небольшого остатка. Это открытие было вскоре подтверждено с помощью масс-спектрографа.

16. Законы изотопии. Изучение атомных весов изотопов привело к двум важным закономерностям.

а) Несмотря на то, что большинство природных элементов представляет собой смеси двух или более изотопов, их атомные веса постоянны и одинаковы не только на Земле, но и, например, в метеоритах. Это указывает на то, что в природе *относительное содержание изотопов в химических элементах остается постоянным.*

Этому закону постоянства изотопного состава элементов не найдено еще удовлетворительного объяснения. Вероятно, такое постоянство вызвано тем, что при образовании элементов скорости образования их изотопов находятся в постоянных отношениях, а образовавшаяся смесь изотопов затем уже не разделяется из-за сходства их свойств.

Однако новые исследования с применением достаточно точных методов обнаружили некоторые колебания в изотопном составе, вызванные происходящими в природных условиях процессами фракционирования изотопов. Такие колебания представляют значительный интерес для геохимии, метеорологии и других наук. Заметные колебания в изотопном составе обнаруживают лишь легкие элементы, изотопы которых более разнятся по свойствам и потому легче разделяются, чем изотопы тяжелых элементов.

На различное отношение $O^{16} : O^{18}$ в воде и в воздухе указывалось в §15. Рядом исследований была обнаружена переменная плотность природных вод, зависящая от переменных отношений в них $O^{16} : O^{18}$ и H : D. Такие изменения можно обнаружить лишь при применении очень точных методов измерения плотностей, например с помощью поплавка, температура равновесия которого изменяется с плотностью воды, в которой он флотирует. Если, одновременно с плотностью, точно измерять также и показатель преломления (в интерферометре), то можно найти оба отношения $O^{16} : O^{18}$ и H : D в исследуемой воде. В лаборатории автора этим путем было обнаружено, что воды рек, озер и дождевая вода имеют постоянный изотопный состав (H : D около 5000 : 1 и $O^{16} : O^{18}$ около 560 : 1; эти числа не вполне достоверны); в воде из снега, фирнов и ледников содержание тяжелых изотопов обоих элементов несколько понижено (С. Г. Демиденко, О. К. Скарре и Е. И. Донцова, 1937), а в морской воде оно повышено; изотопный состав льдов и воды арктических морей обнаруживает закономерную связь с морскими течениями, характером и возрастом льдов и т. д. (С. Г. Демиденко и др. 1939). Аналогичные исследования были начаты В. И. Вернадским и продолжаются А. П. Виноградовым с сотрудниками.

* Новейшие измерения дают 1,00813 в изотопной шкале и 1,00800 в химической.

В животных и растительных продуктах химически связанный водород часто обнаруживает избыточное содержание дейтерия (например, в одной пробе нефти, исследованной Н. С. Филипповой).

б) Исследования Астона (§ 12 и 13) обнаружили, что *атомные веса отдельных изотопов очень близки к целым числам* (см. табл. 1). Этим же свойством обладают атомные веса тех элементов, которые не имеют изотопов или в которых содержание второго изотопа очень мало, например H, He, Be, C, N, O, F.

Эта закономерность объясняется просто. Атомные ядра построены из протонов и нейтронов, массы которых почти точно одинаковы: поэтому массы всех атомных ядер кратны массе протона и, соответственно этому, атомные веса отдельных изотопов кратны атомному весу водорода (ядро которого состоит из одного протона), т. е. приблизительно единице. Отступления атомных весов от целых чисел, если они значительны, указывают на то, что элемент состоит из смеси изотопов в соизмеримых количествах. Например, в природном хлоре содержится 76% Cl^{35} и 24% Cl^{37}, что объясняет его атомный вес 35,457 (в химической шкале).

Близость атомных весов ряда элементов к целым числам обнаружил Проут еще более 100 лет тому назад; он же на основании этого высказал предположение, что атомы всех элементов построены из атомов водорода и поэтому их атомные веса в водородной шкале должны выражаться целыми числами. Эта гипотеза послужила толчком к точным систематическим измерениям атомных весов, которые ее не подтвердили. Окончательно она была отброшена после точных измерений Стаса (середина XIX в.). Однако исследования Астона и др. (начиная с 1919 г.) показали, что гипотеза Проута в несколько измененном виде справедлива по отношению к отдельным изотопам.

Из табл. 1 видно, что атомные веса отдельных изотопов немного отступают от целых чисел. Эти небольшие отступления объясняются выделением (или поглощением) огромной энергии при образовании атомных ядер из протонов и нейтронов, что, согласно (4), сопровождается небольшим уменьшением (или увеличением) массы (см. пример в § 3).

Разница между атомным весом изотопа и суммой весов элементарных частиц, образующих его атом (протонов, нейтронов и электронов), называется *дефектом массы* и согласно сказанному измеряет энергию, выделившуюся при образовании сложного атома из этих элементарных частиц.

Для этой же цели удобнее пользоваться *упаковочным множителем* p, представляющим собой разность между атомным весом M изотопа (в изотопной шкале) и ближайшим к нему целым числом A, отнесенную к одной элементарной частице и умноженную, для удобства, на 10^4

$$p = \frac{M - A}{A} \cdot 10^4 \qquad (7)$$

Эта величина характеризует среднюю энергию связи одной элементарной частицы (протона или нейтрона)в ядре. В принятой нами изотопной шкале атомных весов $p=0$ для O^{16} и $p>0$ для более легких элементов. Если бы в основу шкалы было положено $H=1,0000$ вместо $O^{16}=16,0000$, то для всех элементов величины p были бы отрицательными.

Величины p для ряда атомов приведены в табл. 1. Они, как будет показано в следующей главе, имеют большое значение для объяснения ядерных процессов.

В природе преобладают четные (с четным порядковым номером Z) легкие элементы: 86% земной коры состоит из четных O, Si, Fe, Ca, Mg и Ti и 99,85% — из первых 29 элементов от H до Cu. Четные элементы имеют обыкновенно несколько изотопов (их, например, 10 у Sn и у Ba, 9 у Xe), а нечетные элементы обычно имеют их не больше двух.

Ядра разных элементов с одинаковыми атомными весами называются *изобарными*. Примерами их могут служить $_{18}Ar^{40}$, $_{19}K^{40}$ и $_{20}Ca^{40}$ или $_{50}Sn^{124}$, $_{52}Te^{124}$ и $_{54}Xe^{124}$. Изобары встречаются почти исключительно у четных элементов.

17. Разделение изотопов*. Разделение природных элементов на их изотопные составные части представляет собой одну из сложнейших препаративных задач. Объясняется это очень малым различием между изотопами в тех свойствах, которые могут быть использованы для разделения. Физические и химические свойства элементов и соединений определяются строением электронной оболочки, окружающей атомное ядро. Строение этой электронной оболочки, в свою очередь, зависит от числа зарядов ядра, которое у всех изотопов одного и того же элемента одинаково. Различия в массе ядра вызывают лишь очень небольшие изменения в строении электронных оболочек и столь же малые изменения свойств. Такие малые различия в свойствах можно использовать для разделения изотопов, лишь применяя очень тонкие современные методы и многократно повторяя операцию разделения. Изотопы легких элементов разделяются легче, так как относительные различия в массе изотопов у этих элементов больше, чем у тяжелых. Легче всего достигается разделение изотопов водорода, массы которых относятся, как 1 : 2, но это преимущество в значительной степени ослабляется тем, что в природном водороде и его соединениях содержание тяжелого изотопа равно лишь 0,02%.

До открытия Юри тяжелого водорода в 1932 г. многочисленные попытки разделения изотопов не давали существенных результатов. В 1933 г. Льюис и Макдональд разделили изотопы водорода путем повторного электролиза воды (см. ниже). С тех пор были достигнуты большие успехи в частичном или полном разделении изотопов ряда элементов, а разделе-

* А. И. Бродский, Успехи химии **6**, 152 (1937); Успехи физических наук **20**, 153 (1938).

ние изотопов водорода и урана осуществляется сейчас в значительных масштабах.

Принципиально проще всего разделение ионных пучков в электромагнитном поле масс-спектрографов или аналогичных приборов, так как этим путем полное разделение может быть достигнуто в результате одной операции. Однако даже сравнительно крупные приборы этого рода дают очень малые выхода (порядка долей миллиграмма в сутки) и конструктивно сложны. Этим путем были полностью разделены изотопы лития, углерода, калия, рубидия, а также урана. За последние годы выход продукта удалось сильно повысить путем применения мощных магнитных полей и ионных пучков, а также новых приемов разделения последних.

Все остальные методы, теория которых будет рассмотрена в соответствующих частях этого курса, требуют многократного последовательного повторения операции разделения с использованием промежуточных фракций. До сих пор из таких методов нашли практическое применение следующие: диффузия газообразных элементов или соединений через пористые перегородки или через струю паров ртути; фракционная перегонка жидкостей в многотарелочных колонках (§ 354); применение химических обменных изотопных реакций (§ 20) в таких же колонках; термодиффузия (§ 359); разделение путем электролиза (§ 19) и центрифугирование.

Путем диффузии было достигнуто частичное разделение изотопов углерода, азота, серы и аргона и полное разделение изотопов водорода, неона и урана.

Путем фракционной перегонки воды было достигнуто обогащение воды тяжелым изотопом кислорода (и одновременно дейтерием) в несколько раз (Юри и Гефман, 1937; автор и О. К. Скарре, 1937).

Применением реакций изотопного обмена в высоких фракционных колонках Юри с сотрудниками (1937—1942) достиг далеко идущего обогащения углерода, азота и серы тяжелыми изотопами с значительными выходами продукта.

Исключительно эффективным оказался новый термодиффузионный метод, дающий большую степень разделения в очень простой аппаратуре, однако с небольшим выходом и значительным расходом энергии на нагревание. Этим путем были полностью разделены изотопы хлора, неона, криптона, кислорода и др., а также было достигнуто значительное разделение изотопов углерода, азота, урана и ряда других элементов.

Электролитический метод оказался наилучшим для разделения изотопов водорода в воде, но для других элементов он мало пригоден, если не считать достигнутого с помощью этого метода незначительного разделения изотопов лития.

Разделение в очень быстро вращающихся центрифугах (с десятками тысяч оборотов в минуту) дает хорошие результаты, но из-за сложности приборов этот метод не получил распространения.

Если молярные доли обоих изотопов равны n_0 и $1-n_0$ до разделения и становятся равными n и $1-n$ после него (в обогащенном продукте), то степень разделения можно характеризовать коэфициентом разделения

$$\alpha = \frac{n}{1-n} \Big/ \frac{n_0}{1-n_0}$$

величина которого зависит от примененного метода и от природы и состава разделяемой смеси. Предельное обогащение, достигаемое после p повторных операций, определяется тем же соотношением с α^p вместо α. Наиболее выгодная схема соединения отдельных операций в непрерывно действующий прибор с полным использованием промежуточных фракций рассматривается в § 354 в связи с теорией фракционных колонок.

18. Дейтерий (тяжелый водород) и тяжелая вода. Тяжелый изотоп водорода H^2 получил название *дейтерия* и обозначается буквой D. В природных соединениях и воде отношение H : D близко к 5000. Оно подвержено заметным колебаниям (§ 16). Различия в свойствах обоих изотопов водорода значительно больше, чем у изотопов других элементов, например температуры замерзания и кипения (при 1 *ат*) равны 18,65° и 23,59° у D_2 и 13,95° и 20,38° у H_2 (в абсолютной шкале). Теплопроводность D_2 при 0°С и 1 *ат* на 30% больше, чем у H_2. Этим пользуются для изотопного анализа газообразного водорода.

Изотопам водорода отвечают изотопные разновидности воды D_2O, HDO и H_2O, также значительно различающиеся по свойствам. Температура замерзания D_2O на 3,8° выше, а температура кипения при 1 *ат* на 1,42° выше, чем у H_2O. Наиболее характерно различие в плотности: при 20° она на 0,1074 *г/см*³ больше у чистой D_2O, чем у H_2O. Благодаря этому различию D_2O была названа *тяжелой водой*. Точное измерение плотности тщательно очищенного образца—наиболее употребительный способ определения отношения H : D в воде.

Оба изотопа также значительно различаются по химическим свойствам. Например, реакция $H_2+Br_2=2HBr$ идет в несколько раз быстрее реакции $D_2+Br_2=2DBr$. Наоборот, соединение дейтерия с азотом в ND_3 на свету в присутствии паров ртути идет в 10 раз быстрее, чем такое же соединение водорода в NH_3.

Интересны, но еще мало изучены биологические свойства тяжелой воды. В малых концентрациях она, повидимому, стимулирует жизнедеятельность, а в больших—парализует ее.

Чистая D_2O имеет на 20% более высокую вязкость, чем H_2O. Растворимость солей в ней значительно меньше, чем в H_2O.

В водороде, кроме молекул H_2 и D_2, присутствуют молекулы HD: эти три рода молекул связаны между собой реакцией $H_2+D_2=2HD$. Если бы число молекул трех сортов в равновесном газе определялось лишь числом равновероятных встреч атомов H+H, H+D и D+D, то соотношение равновесных концентраций

$$K=\frac{[HD]^2}{[H_2]\cdot[D_2]}$$

называемое константой равновесия, точно равнялось бы четырем. На самом деле величина K при 25° С равна 3,28, так как лишь некоторая доля от всех столкновений (неодинаковая для трех их родов) ведет к образованию соответствующих молекул.

В воде также идет реакция $H_2O+D_2O=2HDO$ с той же числовой величиной константы равновесия. Кроме того, каждый из трех сортов молекул

может содержать каждый из трех изотопов кислорода, так что всего имеется 9 изотопных разновидностей молекул воды.

19. Получение тяжелой воды. Разделение изотопов водорода достигается проще всего электролизом воды, при котором из-за различия в перенапряжении (§ 498) дейтерий выделяется на катоде в несколько раз медленнее водорода. Благодаря этому газ, уходящий от катода, богаче водородом, чем вода электролита, и содержание дейтерия в последнем растет по мере того, как уменьшается количество остатка неразложившегося электролита. Это впервые обнаружили Юри и Ошборн (1932), нашедшие, что вода электролита в долго работавших технических водородных электролизерах имеет несколько повышенную плотность. Льюис и Макдональд (1933) впервые получили 0,3 *г* чистой тяжелой воды в виде остатка от электролиза 20 *л* старого электролита водородных электролизеров и изучили на этом образце некоторые ее физические свойства. Этим же способом получают теперь тяжелую воду в значительных количествах на промышленных установках. В СССР тяжелая вода впервые получалась небольшими порциями в 1934 г.

Электролиз приходится вести несколькими последовательными стадиями, так как для повышения электропроводности воды к ней прибавляют едкий калий (или другой электролит), концентрация которого растет до насыщения по мере разложения воды. После того как она увеличилась примерно в 10—15 раз, электролиз останавливают, нейтрализуют щелочь угольным ангидридом и отгоняют обогащенную воду. К последней снова прибавляют немного щелочи или лучше $^1/_{10}$—$^1/_{15}$ не нейтрализованного электролита (чем избегается разбавление дейтерия вносимым со щелочью необогащенным водородом) и электролиз повторяют. После 5—6 повторных электролизов остаток состоит из практически чистой тяжелой воды. Во всех стадиях, за исключением первой, уходящий с катода водород обогащен дейтерием. Поэтому, начиная с некоторой стадии, выгодно его сжигать с кислородом и полученную таким путем тяжелую воду промежуточных концентраций возвращать в предыдущие стадии. Этим путем можно значительно увеличить выход продукта.

Степень разделения изотопов при электролизе можно характеризовать *коэфициентом электролитического разделения*

$$\alpha = \left(\frac{D}{H}\right)_{\text{электролит}} : \left(\frac{D}{H}\right)_{\text{газ}} \tag{a}$$

равным отношению доли дейтерия в электролите и в катодном газе в каждый момент электролиза. Величина α зависит от температуры, от природы и состояния поверхности электрода, но она остается постоянной при изменении концентрации дейтерия в ходе электролиза и мало зависит от природы электролита. Обычно $\alpha = 4$—6, но наблюдались колебания от 3 до 15.

Величину коэфициента разделения α можно связать с отношением скоростей выделения водорода и дейтерия на катоде. Пусть в некоторый момент электролит содержал x молей водорода и y молей дейтерия и за время dt их выделилось на катоде соответственно dx и dy молей. Так как разложившиеся количества пропорциональны наличным количествам в электролите, то

$$dx = k_x \cdot x \cdot dt \quad \text{и} \quad dy = k_y \cdot y \cdot dt$$

или

$$\frac{y}{x} : \frac{dy}{dx} = \frac{k_x}{k_y} \tag{b}$$

$$d \ln y = \frac{k_y}{k_x} d \ln x \tag{c}$$

Так как y/x есть отношение D : H в электролите и dy/dx есть такое же отношение в газе, то (b) совпадает с (a), если положить $\alpha = k_x/k_y$—отношение скоростей разряда водорода и дейтерия на катоде при одинаковых их концентрациях.

Для того чтобы найти конечный результат электролиза, надо интегрировать (c), введя начальные $x=x_0$ и $y=y_0$ при $t=0$. Это дает

$$\frac{y}{y_0}=\left(\frac{x}{x_0}\right)^{1/\alpha} \qquad \text{(d)}$$

Если количество v первоначального электролита уменьшилось до остатка, равного 1, то $v=x_0+y_0$ и $1=x+y$. Обозначив атомные доли дейтерия и водорода вначале через N_0 и $1—N_0$ и в остатке через N и $1—N$, получаем

$$x_0/(x_0+y_0)=1-N_0 \quad y_0/(x_0+y_0)=N_0 \quad x/(x+y)=1-N \quad \text{и} \quad y/(x+y)=N$$

что с (d) дает *формулу Релея*

$$\left(\frac{N}{N_0}\right)^{\alpha}\left(\frac{1-N_0}{1-N}\right)=v^{\alpha-1} \qquad (8)$$

и при $N<0,1$ с достаточной точностью

$$N=N_0\, v^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} \qquad (8a)$$

Эти выводы имеют общий характер. Если в результате какого-либо процесса фракционирования путем электролиза, диффузии, испарения и пр. количество бинарной смеси уменьшилось в v раз, то изменение ее состава определяется формулой Релея с коэфициентом разделения α из (a), если только в ходе разделения α остается постоянным. Физический смысл и числовая величина α зависят от метода фракционирования (см., например, § 354). Результат, как легко убедиться, не зависит от того, получается ли остаток $1/v$ путем однократного процесса или нескольких последовательных стадий.

В обыкновенной воде доля дейтерия равна 1 : 5000 ($N_0=0,0002$). Согласно (8) для получения 1 *кг* 99,6%-ной D_2O ($N=0,996$) нужно разложить $v=166$ *т* воды при $\alpha=5$. Выход дейтерия равен 3% от его количества в обогащаемой воде. Он может быть увеличен до теоретического предела $(\alpha-1)/\alpha=80\%$ при использовании всего дейтерия, уносимого катодным газом путем обратного его сжигания в воду, и в этом наиболее благоприятном случае расход тока на электролиз составляет десятки тысяч *квт-ч*. При применении предварительно обогащенного старого электролита (N_0 до 0,0008) величина v значительно уменьшается, а расход тока можно снизить в несколько раз. Из этих данных видно, насколько выгодно предварительное обогащение воды, достигаемое применением старого электролита или концентрированием дейтерия другими путями (§ 17). Большой расход энергии и сложность операций определяют высокую стоимость тяжелой воды при любых способах ее получения.

20. Реакции изотопного обмена. В результате химического взаимодействия двух веществ изотопы одного и того же элемента могут обмениваться местами. Например, при растворении HCl в тяжелой воде происходит реакция

$$2HCl+D_2O=2DCl+H_2O$$

в результате которой содержание дейтерия в воде уменьшается за счет перехода части его в хлористый водород.

При растворении разных соединений водорода в тяжелой воде их водород обменивается с дейтерием воды, за исключением тех случаев, когда он входит в радикал, т. е. непосредственно связан

с углеродом. Поэтому, например, путем обмена между уксусной кислотой и тяжелой водой можно получить CH_3COOD, но не CD_3COOD. В некоторых случаях, однако, наблюдается обмен водорода и в радикале, если этот водород легко отщепляется от последнего, как, например, при кето-энольной таутомерии ацетона

$$CH_3—CO—CH_3 \rightleftarrows CH_2=C(OH)—CH_3$$

Здесь обмен идет в тех же стадиях отнятия и присоединения протона, которые ведут и к энолизации. После замещения протона ядром дейтерия в промежуточном ионе и обратного превращения в кетон получается однозамещенный дейтероацетон $CH_2D—CO—CH_3$. Повторение этого процесса может привести к полному замещению до $CD_3—CO—CD_3$.

Обменная реакция между изотопами азота в аммиаке и в растворенной соли аммония

$$N^{15}H_3 + N^{14}H_4^+ \rightleftarrows N^{14}H_3 + N^{15}H_4^+$$

ведет к избыточному содержанию N^{15} в NH_4^+ по сравнению с NH_3. Обогащение невелико (на 0,2%), но многократное повторение обменной реакции позволило Юри (1939) получить соли аммония, азот которых содержал 75% N^{15} (обогащение в 300 раз). Обмен $HCN—CN^-$ или $CO_2—HCO_3^-$ и $SO_3—HSO_3^-$ дал таким же путем значительное концентрирование тяжелых изотопов углерода и серы.

Реакции изотопного обмена получили важные применения для изучения строения молекул и механизмов химических процессов.

При обмене H—D в растворе величина коэфициента обмена

$$\alpha = \left(\frac{D}{H}\right)_{\text{вещество}} : \left(\frac{D}{H}\right)_{\text{вода}}$$

близка к единице, как показал ряд исследований. Это объясняется сходством свойств обоих изотопов, так что они равномерно распределяются между водой и растворенным веществом. Для других элементов, где различия в свойствах изотопов еще меньше, чем у водорода, α отличается от единицы лишь на доли процента, но, как упоминалось, этого все же достаточно для значительного разделения путем многократного повторения обмена.

21. Метод изотопных индикаторов. Получение тяжелой воды и вслед за этим концентратов отдельных изотопов положило начало новой быстро развивающейся области химии—*химии изотопов*. За короткое время она дала результаты огромной важности. Наиболее широкая область применения изотопии в химии связана с методом *изотопных индикаторов* (или «меченых атомов»). Он основан на том, что можно проследить пути перемещения некоторого заданного элемента в реагирующей системе, изменив

концентрацию одного из его изотопов в одних компонентах реакции, не изменяя его в других. Элемент с измененным изотопным составом ведет себя практически тождественно обычному, но по измененному его изотопному составу в тех или иных продуктах реакции можно установить, куда именно он перешел. Этот новый метод исследования уже получил разнообразные и важные применения, особенно после того, как бы открыт и получен ряд радиоактивных изотопов многих элементов (§ 48).

Рассмотрим характерные примеры. Долгие споры вызывал механизм реакций этерификации и омыления, для которого возможны две схемы, отличающиеся местами разрыва и образования связей (они обозначены точками):

$$\text{(I)}\quad R'CO\cdot\boxed{OR''+H}\cdot\overset{*}{O}H = R'CO\cdot\overset{*}{O}H+R''O\cdot H$$

$$\text{(II)}\quad R'COO\cdot\boxed{R''+H\overset{*}{O}}\cdot H = R'COO\cdot H+R''\cdot\overset{*}{O}H$$

Задачу просто и однозначно решили Поланьи и Цабо (1934), применив для омыления воду с повышенным содержанием O^{18}. Как легко видеть, тяжелый изотоп кислорода $\overset{*}{O}$ должен перейти по схеме (I) в кислоту, а по схеме (II) в спирт. Последняя оказалась исключенной, так как сжигание спирта дало воду с нормальной плотностью, т. е. спирт не имел кислорода с повышенным содержанием его тяжелого изотопа.

Аналогичным путем Н. И. Дедусенко (1940) доказал, что ацилирование этилового спирта уксусным ангидридом идет по схеме

$$\text{(I)}\quad R'COO\cdot\boxed{COR'+R''\overset{*}{O}}\cdot H = R'COO\cdot H+R'CO\cdot\overset{*}{O}R''$$

а не по схеме

$$\text{(II)}\quad R'CO\cdot\boxed{OCOR'+R''}\cdot\overset{*}{O}H = R'CO\cdot\overset{*}{O}H+R'COO\cdot R''$$

так как при применении спирта, обогащенного изотопом O^{18}, последний был после реакции найден в эфире (дававшем после сжигания воду повышенной плотности), а не в кислоте.

Большая дискуссия велась также вокруг вопроса о механизме бекмановской перегруппировки кетоксимов в анилиды

$$R_2C{=}NOH \longrightarrow RC({=}O){-}NHR$$

которую в последнее время обычно объясняли непосредственными внутримолекулярными перемещениями. Г. П. Миклухин (1940) применил при этой реакции воду, обогащенную тяжелым изотопом O^{18}, и нашел его затем в продукте реакции, бензанилиде, что можно объяснить лишь тем, что перегруппировка идет не путем внутримолекулярных перемещений, а через стадии дегидратации и последующей гидратации, при которых первоначальный кислород бензофеноксима замещается кислородом воды.

Аналогичными методами с применением изотопов водорода, кислорода, азота и других элементов были изучены детали механизма ряда важных реакций, в том числе и протекающих в живых организмах.

Из других многочисленных применений изотопии следует упомянуть изучение ядерных реакций с отдельными изотопами (см. примеры в § 46—48 и 59), изучение изменений в спектрах молекул при изотопном замещении, дающее ценные указания о строении этих молекул, изучение прочности химических связей и таутомерных превращений с помощью рассмотренных выше реакций изотопного обмена, изучение колебаний в изотопном составе природных соединений (важность этого признака для геохимии была выяснена замечательными работами В. И. Вернадского) и др. Применения искусственных радиоактивных изотопов в качестве «меченых атомов» кратко упомянуты в § 48.

Г. Квантовая теория

22. Предварительные замечания. Начало XX в. ознаменовалось глубоким изменением основных представлений классической физики, которое шло в двух направлениях. В 1905 г. Эйнштейн показал, что обычная механика, считавшаяся на протяжении сотен лет одной из незыблемых основ точных наук, на самом деле есть лишь предельный случай более общей релятивистской механики, основанной на теории относительности. Эта новая концепция развивалась на протяжении 10 лет и завершилась созданием общей теории относительности Эйнштейна (1915). С некоторыми следствиями из теории относительности, существенно видоизменяющими законы классической механики лишь при очень больших скоростях или энергиях, мы познакомились в § 3. Соотношения (3), (4) и (5), вытекающие из этой теории, лежат в основе объяснения ряда фундаментальных фактов, главным образом в области ядерных процессов (гл. II, Б). Остальные разнообразные применения этой теории не оказали существенного влияния на химию.

Второе направление возникло в результате все более накоплявшихся противоречий между выводами классической физики и опытными данными о процессах, связанных с атомами и молекулами. Эти противоречия привели сначала к изменению привычных представлений о способах поглощения и отдачи энергии материальными телами (§ 23), затем к новой фотонной теории света (§ 24) и к созданию *квантовой теории*, которая дала физике и химии результаты огромной важности. Эта теория, разработанная Планком (1900), Эйнштейном (1905) и Бором (1913), была лишь первым шагом к устранению упомянутых противоречий между классической физикой и опытом. Дальнейшее ее развитие привело к глубокому и радикальному пересмотру основных представлений классической физики и к созданию *квантовой механики* (де-Бройль, 1924; Гейзенберг, 1925; Шредингер, 1926) с ее разнообразными применениями. Квантовая механика включачает в себя квантовую теорию, обобщает ее и разъясняет ее смысл. Это не дополнение к классической физике, а прежде всего изменение ряда ее основных положений. Поэтому бесполезно было бы пытаться истолковывать квантовую механику на основе старых физи-

ческих представлений или сводить ее к ним. Наоборот, классическая физика есть предельный случай квантовой физики, справедливый для тел, размеры и массы которых значительно больше атомных. До тех пор пока экспериментаторы имели дело с телами таких размеров, классическая физика была достаточной. Открытия конца XIX и начала XX вв. позволили подойти к опытному изучению процессов, связанных с атомами, молекулами и электронами, и тогда обнаружилась необходимость замены классических представлений более правильными, что постепенно привело к созданию квантовой механики.

Роль квантовой механики исключительно велика в химии. Химические процессы связаны с взаимодействием атомов и молекул, и классическая физика бессильна объяснить их причины. Основная для химии проблема химического сродства не могла быть удовлетворительно объяснена на классической основе, несмотря на многочисленные и разнообразные попытки. Наоборот, квантовая механика сразу же смогла это сделать (§ 172—181).

Читателя этой книги следует предупредить, что современное изложение некоторых основных разделов физической химии и правильное их понимание невозможно без квантовой механики, которая не дополняет физическую химию, а составляет одну из ее основ, вероятно, самую важную. Математический аппарат квантовой механики очень сложен, что часто создает неправильное представление о сложности и абстрактности этой науки. На самом деле ее физические основы, не более сложные, чем другие физические теории, покоятся на достоверных и ясных экспериментальных данных и могут быть легко усвоены, если читатель откажется от попыток уяснить себе квантово-механические представления путем слишком далеко идущих аналогий из классической физики, с которой они несовместимы. Объяснение и качественное описание основных химических явлений квантово-механическим путем не требует сложных математических выводов, а часто может и вовсе без них обходиться.

Следует также подчеркнуть, что новые представления ни в какой мере не отменяют старую физику. В тех пределах, для которых она создавалась, ее пригодность остается незыблемой. Принципиально можно было бы рассчитать движение автомобиля квантово-механическим путем и получить правильный результат, но это было бы бессмысленной работой, так как тот же результат несравненно более простым путем дает обыкновенная механика. Наоборот, описание движений электрона в атоме может быть правильно сделано лишь методами квантовой механики, так как для столь малого тела классическая физика слишком груба и даже вовсе непригодна.

Многие задачи квантовой механики можно более просто и наглядно решить с помощью первоначальной квантовой теории,

хотя не столь точно и полно. Разнообразные примеры такого решения будут даны ниже (строение атома, § 62; теплоемкость твердых тел, § 207; объяснение фотохимических процессов, гл. XXVII и т. д.). На примере строения атома водорода (§ 62—63 и 72—74) можно проследить различие в трактовке одного и того же вопроса на основе первоначальной квантовой теории и с помощью квантовой механики.

23. Кванты энергии. В классической механике считалось очевидным, что тела могут испускать и поглощать энергию какими угодно порциями произвольной величины. Согласно этим представлениям величина энергии есть непрерывная функция тех переменных, которые ее определяют.

Первые сомнения в старых представлениях об энергии возникли при изучении лучеиспускания нагретых тел (тепловое излучение). Источником этого излучения служат в твердых телах, главным образом, колебания электронов и ионов излучающего тела, происходящие с разными частотами и амплитудами. Применяя к этим колебаниям термодинамику, электронную теорию и электромагнитную теорию света, можно получить закон распределения энергии излучения по разным участкам спектра. Такой путь неминуемо приводит к противоречию с опытом. В 1900 г. Планк показал, что это противоречие устраняется, если классические представления дополнить новым положением, согласно которому колеблющийся электрон может испускать или поглощать энергию лишь в количествах, кратных *кванту энергии*, величина которого ε пропорциональна частоте* ν, т. е. числу колебаний в секунду:

$$\varepsilon = h\nu \tag{9}$$

Коэфициент пропорциональности $h = 6{,}624 \cdot 10^{-27}$ *эрг·сек* имеет для всех частот одну и ту же величину. Это—основная величина в квантовой теории; она получила название *постоянной Планка* или *кванта действия* (h имеет размерность момента количества движения; точнее, это величина, называемая в механике «действием»**; h есть, таким образом, наименьшая возможная величина действия).

Основываясь на этой гипотезе, Планк получил правильную формулу излучения (§ 315). Впоследствии обнаружилась необходимость перенести квантовые представления на все энергетические явления, связанные с колебаниями, вращением и другими периодическими движениями. Однако не всегда эти представления су-

---

* Частоты колебаний атомных ядер в молекулах ниже будут обозначаться через ω.

** «Действие» равно энергии, умноженной на время, или, что одно и то же для периодических процессов,—энергии, деленной на частоту. Размерность его *г·см²/сек*.

щественно изменяют картину. Для медленных колебаний квант очень мал, а для поступательного движения, которое можно считать колебанием с исчезающе малой частотой, он равен нулю. В этих случаях (к ним относятся обычные задачи механики) величина энергии практически непрерывна, и классические представления остаются в силе. Наоборот, оптические явления связаны с очень частыми колебаниями электронов. Здесь кванты велики, прерывистость энергии резко выражена и новые взгляды вносят радикальные изменения.

Следующий решающий шаг был сделан Эйнштейном (1905). Он показал, что из квантового характера испускания и поглощения лучистой энергии логически вытекает квантовый характер самого излучения: последнее должно представлять собой поток квантов энергии $h\nu$, которые до некоторой степени можно рассматривать как атомы света.

24. Световые кванты, или фотоны*. Классическая физика рассматривала лучистую энергию как электромагнитные колебания эфира, частота которых (или длина волны) определяет «цвет» луча, а амплитуда—его яркость или интенсивность.

Согласно квантовой теории Эйнштейна лучистая энергия представляет собой поток *световых квантов*, или *фотонов*, имеющих самостоятельное существование. «Цвет» луча определяется величиной энергии $h\nu$ фотонов, а яркость—их числом. Если мы все же продолжаем характеризовать лучистую энергию длиной электромагнитной волны или частотой колебаний, то это оправдывается единством волновых и корпускулярных свойств, нашедшим свое отражение в дальнейшем развитии квантовых представлений (см. ниже).

Фотоны летят в пустоте со скоростью света. Они имеют определенную массу, зависящую от частоты ν, и определенное количество движения. Столкновение их с электронами подчиняется механическим законам ударов упругих шаров (эффект Комптона, § 27). При ударе о материальные тела фотоны сообщают им часть своего количества движения, что служит причиной светового давления.

Массу m движущегося фотона легко можно найти с помощью соотношения (3) теории относительности. Подставляя в него энергию фотона $E=h\nu$, получаем

$$m=\frac{h\nu}{c^2}$$

Принимая во внимание, что длина световой волны λ равна ее скорости c, деленной на частоту ($\lambda=c/\nu$), это выражение можно заменить следующим (λ в *см*):

$$m=\frac{h}{c\lambda}=\frac{2{,}209\cdot10^{-37}}{\lambda}\ г \qquad (10)$$

* Экспериментальные основы квантовой теории света хорошо изложены в книге: П. С. Тартаковский, Кванты света, 1928.

Количество движения p фотона равно его массе, умноженной на скорость

$$p = mc = \frac{h}{\lambda} = \frac{6{,}624 \cdot 10^{-27}}{\lambda} \text{ г} \cdot \text{см/сек} \qquad (11)$$

Подтверждение правильности квантовой теории света можно найти в разнообразных явлениях и наиболее наглядно—в фотоэлектрических явлениях (см. ниже); однако она не свободна от противоречий. До тех пор, пока речь идет об акте испускания или поглощения света, теория Эйнштейна безупречно объясняет явления, которые представляли непреодолимые трудности для электромагнитной теории. Зато основные свойства самого луча, которые всегда считались признаками волновой природы света,—интерференция, диффракция и поляризация—хорошо объясняются электромагнитной теорией и представляют непреодолимые трудности для квантовой теории. Эта двойственность в представлениях о лучистой энергии была устранена лишь квантовой механикой.

Квантовая теория света была до известной степени возвратом к старой корпускулярной теории Ньютона, который также рассматривал свет как поток материальных частиц разной величины, подчинающихся законам механики. Почти одновременно с Ньютоном были даны Гюйгенсом (конец XVII в.) основы волновой теории, согласно которой свет представляет собой колебания эфира. Глубокая критика корпускулярной теории света была дана в середине XVIII в. М. В. Ломоносовым, защищавшим волновую теорию света. Френель (начало XIX в.) развил представления Гюйгенса, объяснил явления интерференции и решил спор в пользу волновой теории. Фарадей (1845) открыл действие магнитного поля на направление колебаний (электромагнитное вращение плоскости поляризации) и дал качественные основы электромагнитной теории света, которая была развита и приведена в стройную систему работами Максвелла (1873). Взгляды последнего получили полное экспериментальное подтверждение в открытых Герцом (1888) электромагнитных волнах. Новая квантовая механика является синтезом корпускулярных и волновых представлений о природе света.

25. Фотоэлектрический эффект*. Металлы при освещении их поверхности заряжаются положительно и испускают поток отрицательных электронов (фотоэлектроны). Явление это было открыто А. Г. Столетовым (1887). Получило оно название *фотоэлектрического эффекта* (или, короче, *фотоэффекта*). Как позже выяснилось, фотоэлектрический эффект дают, хотя и в меньшей степени, чем металлы, также газы и твердые и жидкие диэлектрики.

Обратный фотоэлектрический эффект, представляющий собой испускание излучения при бомбардировке поверхностей электронами, применяется для получения рентгеновских лучей.

Фотоэлектрический эффект дает тем более быстрые электроны, чем больше частота света. Начинается он с некоторой определен-

* Подробности в книге: Д. Наследов и Л. Неменов, Твердые выпрямители и фотоэлементы, 1933.

ной частоты, ниже которой свет его не вызывает. Эта граница (или порог) фотоэффекта лежит при тем более низких частотах, чем легче атом отщепляет электроны, т. е. чем более электроположителен металл. Щелочные металлы обнаруживают фотоэлектрический эффект уже в красном и даже инфракрасном свете (λ порядка 6000—7000 Å), а платина лишь в ультрафиолетовом (2800 Å). Для диэлектриков граница фотоэффекта лежит в сравнительно далекой ультрафиолетовой области. На величину эффекта большое влияние оказывают окклюдированные газы и состояние поверхности; наоборот, температура и даже изменение агрегатного состояния влияют мало. При некоторых частотах, характерных для каждого металла, наблюдается максимум эффекта (*селективный фотоэффект*).

Скорость вылетающих фотоэлектронов растет с частотой излучения и не зависит от его яркости, а число их, наоборот, растет с яркостью излучения и строго ей пропорционально. На этом основаны многочисленные применения фотоэлементов для измерения интенсивности света.

Перечисленные особенности фотоэлектрического эффекта плохо вяжутся с электромагнитной теорией света, но находят простое объяснение в квантовой теории. По первой из этих теорий можно было бы ожидать, что скорость фотоэлектронов будет расти с яркостью освещения, с которой увеличивается приток энергии; от нее же должен бы зависеть порог фотоэффекта, а связь скорости электронов с частотой вообще трудно объяснима. Все эти затруднения устраняются квантовой теорией. Фотон, попадая в атом, сообщает ему энергию, достаточную для вырывания фотоэлектрона, если энергия $h\nu$ не меньше работы выхода электрона. Избыточная энергия фотона тратится на кинетическую энергию вылетающего электрона. Чем больше частота, тем эта энергия выше и тем больше скорость фотоэлектрона. Чем больше яркость освещения, тем больше число фотонов, вырывающих электроны, и тем больше последних вылетает. Отсюда—пропорциональность между яркостью освещения и интенсивностью фотоэффекта. Величина же энергии фотона не влияет на интенсивность, так как каждый фотон вырывает из атома лишь один электрон.

Для измерения фотоэлектрического эффекта пользуются, например, схемой, изображенной на рис. 5, где A—освещаемая поверхность, B—проводник, C—источник напряжения и G—гальванометр. Фотоэлектроны, вырываемые из A, попадают в B, замыкают цепь, ток в которой можно измерить прибором G. Если неосвещаемый электрод B присоединен к полюсу (+) батареи, то он притягивает электроны и ускоряет их поток. При обратном соединении получается замедляющее поле, и когда электрическая энергия eV (где e—заряд электрона и V—разность потенциалов поля между A и B) равна кинетической энергии электрона $\frac{1}{2}mu^2$, фототок прекращается. Это позволяет измерять скорость фотоэлектронов.

Фотоэлемент имеет обычно форму, изображенную на рис. 6, где A—освещаемое металлическое зеркало (обычно цезий или калий) и B—платиновый

штифт или петля. Для предохранения поверхности *A* от окисления и поглощения газов оба электрода помещают в вакуум.

Фотоэлементы нашли сейчас широкое применение для измерения яркости света, для автоматической регистрации световых сигналов, автоматической сортировки изделий, для электрических счетчиков, для различных сигнальных устройств, диспетчерских установок, в звуковом кино, телевидении и пр.

Чувствительность фотоэлементов чрезвычайно велика. При достаточном усилении тока они реагируют на количество лучистой энергии в виде видимых лучей порядка 10^{-8} *эрг/сек* на 1 *см*^{2} (число квантов порядка одной тысячи).

Некоторые полупроводники и диэлектрики становятся проводниками или увеличивают свою проводимость при освещении. Типичный пример такой *фотопроводимости*, выраженной в очень резкой форме, дает кристаллическая модификация селена, сопротивление которой при освещении падает в десятки раз. Причина фотопроводимости кроется во *внутреннем фотоэлектрическом эффекте*: электроны освобождаются не около поверхности осве-

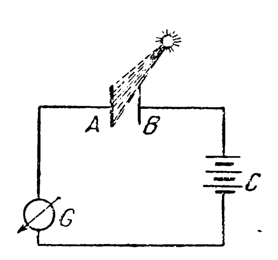


Рис. 5. Измерение фотоэффекта.

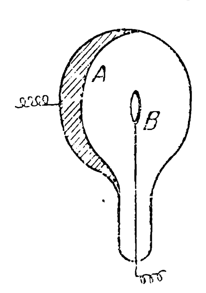


Рис. 6. Фотоэлемент.

щаемого тела, прорываясь через нее наружу, а во внутренних слоях, перенося электричество при своем движении.

Фотопроводимость селена получила разнообразные практические применения.

Большое распространение получил *вентильный фотоэлемент*. В простейшем виде он представляет собой медную пластинку, имеющую на поверхности слой закиси, который покрыт тонким прозрачным слоем меди; это достигается восстановлением раскаленной окисленной медной пластинки погружением ее в водный спирт. Если осветить эту восстановленную поверхность и замкнуть ее на противоположную поверхность металла, то возникает значительный фототок. Вентильные элементы имеют ряд преимуществ перед обычными фотоэлементами и в некоторых случаях уже вытеснили последние. В частности, они реагируют на всю область спектра, вплоть до далеких инфракрасных лучей, что открывает пути к телевидению в темноте.

Неоднократно возникал вопрос о применении фотоэлектрического эффекта для непосредственного преобразования солнечного излучения в электрическую энергию. Огромное значение этой задачи для техники видно из того, что каждый квадратный метр земной поверхности получает при зенитном освещении 21 *ккал* солнечной энергии в минуту (около 1,5 *квт*). Таким образом, солнечной энергии, попадающей в ясный день на территорию сооружений крупной гидроэлектростанции, было бы достаточно для замены ею водяной энергии. До сих пор, однако, не удалось существенно повысить коэфициенты полезного действия фотоэлементов, в особо благоприятных случаях достигающие на практике лишь нескольких процентов.

26. Закон Эйнштейна. Энергия $h\nu$ фотона, попадающего на освещаемую поверхность, тратится, во-первых, на работу P выхода фотоэлектрона из атома и, во-вторых, на кинетическую энергию $^1/_2 mu^2$ вылетающего освободившегося электрона. Так как каждый фотон вырывает лишь один электрон, то применение закона сохранения энергии дает

$$h\nu = P + \frac{1}{2} mu^2 \qquad (12)$$

Это и есть *закон Эйнштейна* (1905), заключающий в себе элементарную теорию прямого и обратного фотоэффекта.

Очевидно, что для вырывания фотоэлектронов должна быть совершена работа P. Поэтому наименьшая частота ν_0, при которой еще может наблюдаться фотоэффект, определяется соотношением

$$h\nu_0 = P \qquad (13a)$$

представляющим собой частный случай уравнения (12) для $u=0$. Вводя в (13a) вместо ν_0 длину волны $\lambda_0 = c/\nu_0$, получаем для границы фотоэффекта (P в эргах):

$$\lambda_0 = \frac{hc}{P} = \frac{1{,}986 \cdot 10^{-16}}{P}\ \text{см} = \frac{1{,}986 \cdot 10^{-8}}{P}\ \text{Å}$$

В случае газов P представляет собой лишь работу вырывания фотоэлектрона. В твердых телах в значение для P входит, кроме того, работа подвода электрона к поверхности и прохождения его через поверхностный слой.

При освещении очень жесткими рентгеновскими лучами квант $h\nu$ велик по сравнению с P, и в этом случае можно с достаточным приближением положить

$$h\nu = \frac{1}{2} mu^2 \qquad (13b)$$

Это же соотношение дает приблизительную величину длины волны рентгеновских лучей, возникающих при бомбардировке поверхности металла электронами разной скорости.

Вводя (13a) в (12), получаем закон Эйнштейна в наиболее удобной для применения форме:

$$h(\nu - \nu_0) = eV \qquad (13)$$

где $eV = {}^1/_2 mu^2$, e—заряд электрона и V—разность потенциалов поля, задерживающего фотоэлектроны (или ускоряющего поля при обратном фотоэффекте).

Это уравнение было с успехом проверено в ряде работ. Оно было применено как для определения границы фотоэффекта, так и для нахождения постоянной h.

Из найденных соотношений легко видеть, что скорость фотоэлектронов должна расти с частотой освещающего излучения и что между интенсивностью последнего (число фотонов) и фототоком (число электронов) должна существовать строгая пропорциональность. Как выше указывалось, эти особенности фотоэффекта не могут быть объяснены классической теорией.

Величина постоянной h была найдена разнообразными способами, дающими всегда совпадающие результаты. Это служит, в частности, убедительным доказательством справедливости квантовых представлений. Для постоянной h Планка обыкновенно принимают

$$h = 6{,}624 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$$

с точностью до нескольких сотых долей процента.

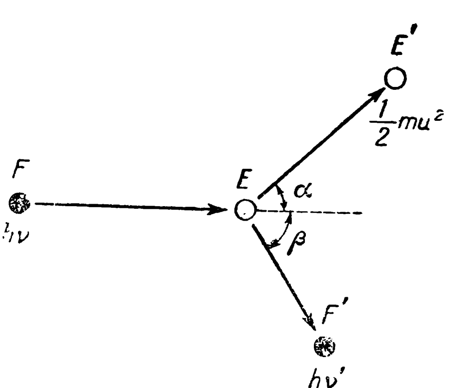


Рис. 7. Эффект Комптона.

Все формулы, связанные с квантовой теорией, содержат постоянную h и любая из них может служить для вычисления h, если остальные входящие в нее величины могут быть измерены достаточно точно.

27. Эффект Комптона. Корпускулярная природа фотонов обнаруживает себя в явлении, открытом Комптоном и Дебаем (1923) и получившем название *эффекта Комптона*. Оно заключается в том, что при встрече с электронами атомов свет претерпевает рассеяние, сопровождающееся уменьшением длины волны на величины, закономерно зависящие от углов рассеяния. Одновременно с этим рассеивающий электрон выбрасывается из атома со скоростью, зависящей от угла вылета.

Если рассматривать фотон как материальную частицу и приближенно считать электрон в атоме свободным, то это явление должно напоминать то, что происходит при косом упругом ударе шарика F (фотон) о шарик E (электрон) (рис. 7). Согласно законам механики энергия $h\nu$ фотона падающего света должна быть равна энергии $h\nu'$ фотона рассеянного света и кинетической энергии электрона $^1/_2mu^2$ (где u—скорость). Очевидно, что $\nu' < \nu$, или, ввиду обратной пропорциональности длины волны λ частоте, $\lambda' > \lambda$. Вместе с тем должен быть соблюден закон сохранения количества движения, что вместе с первым условием однозначно определяет измене-

ние длины волны $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ при рассеянии и скорость электронов u в зависимости от углов рассеяния α и β.

Эта простая теория была подтверждена на опыте Комптоном и рядом других исследователей. Изучались, главным образом, жесткие рентгеновские и γ-лучи, так как лишь при малых λ эффект достаточно велик.

Комптоновское рассеяние не следует смешивать с обыкновенным, «классическим» (или релеевским) рассеянием, при котором длина волны не изменяется. Последнее имеет другой механизм: под влиянием падающего света электрон совершает вынужденные колебания той же частоты, становясь сам источником излучения.

28. Единство волн и корпускул. Рассматривая разные оптические явления, легко видеть, что в некоторых из них свет ведет себя как поток материальных частиц (фотонов), а в других—как волны. К первым относится большинство явлений, связанных с испусканием и поглощением света телами. Они хорошо объясняются квантовой, т. е. корпускулярной теорией света, в то время как волновая теория не только не объясняет их, но даже им противоречит. Яркими примерами могут служить рассмотренные выше фотоэлектрический эффект и эффект Комптона, где фотоны ведут себя примерно так, как материальные тела с определенной массой и кинетической энергией, летящие по определенным направлениям. В противоположность этому большинство явлений, связанных с распространением света (диффракция, интерференция, поляризация и пр.), хорошо объясняются волновой теорией света, но находятся в полном противоречии с корпускулярной. Квантовая теория света внесла, таким образом, в физические представления непривычный дуализм: мы принуждены приписывать свету одновременно свойства волн и свойства корпускул.

Разнообразные попытки устранения этого дуализма в учении о свете неизменно кончались неудачей, до тех пор пока не была создана квантовая механика. Ни разу не оказалось возможным объяснить ни волновые свойства света корпускулярной квантовой теорией, ни, наоборот, корпускулярные его свойства волновой теорией. Такого рода путь к устранению дуализма света был принципиально неправилен.

Дуализм, т. е. двойственность свойств, присущ не только свету, но и обычным материальным частицам: электроны, протоны и атомы, падая пучком на кристаллическую решетку, обнаруживают на ней совершенно такие же явления диффракции, как и рентгеновские лучи; диффракция является, однако, типично волновым процессом. Таким образом корпускулярно-волновой дуализм является общим свойством материи. Выход из такой двойственности надо искать не в противопоставлении волновых и корпускулярных свойств, а в их объединении. Один из создателей

квантовой механики Гейзенберг так формулирует эту задачу: «Свет и материя не могут одновременно состоять из волн и частиц, так как оба представления друг друга исключают. Свет (фотоны) и весомая материя суть единое физическое явление, и двойственность их свойств только кажущаяся. Она зависит от того, что наши представления и наш язык возникли из наблюдения на больших телах и что для атомных процессов они не были приспособлены. Это заставляет при описании таких процессов прибегать к неполным аналогиям, которые дают волновая и корпускулярная картины».

29. Теория де-Бройля. Основы *квантовой* (или *волновой*) *механики* дал де-Бройль (1924). В его работе последовательно осуществлено перенесение корпускулярно-волнового дуализма от света также на обычные материальные частицы и тела. Основное допущение де-Бройля заключается в том, что с каждой материальной частицей (фотоном, электроном, протоном и т. д.) связан некоторый периодический процесс, природы которого мы пока рассматривать не будем. Если частица движется, то этот процесс будет представляться в виде распространяющейся волны, которую назовем *фазовой волной*. Последнюю ни в коем случае не следует отождествлять с электромагнитной волной или с другими, ранее нам известными, волновыми процессами. Де-Бройль показал, что движение частицы можно привести в тесное соответствие с движением ее фазовой волны, если последней приписать частоту, вытекающую из соотношений (3) и (9):

$$mc^2 = h\nu \tag{14}$$

Это—второе основное допущение квантовой механики. Как легко видеть, физический смысл его заключается в том, что квантование распространяется также на тот общий запас энергии любого тела, который эквивалентен его массе ($E = mc^2$).

В результате вычислений для длины фазовой волны получается выражение

$$\lambda = \frac{h}{mu} \tag{15}$$

где m—масса частицы и u—ее скорость. Это соотношение получило экспериментальное подтверждение в диффракции электронов (§ 130).

Остается установить связь между движением частицы и распространением ее фазовой волны. Для этого обратимся к аналогии с оптикой.

Вследствие разных причин ни одно тело не испускает строго монохроматического света с частотой ν, а всегда его частоты заключены в некоторых пределах от $\nu + \Delta\nu$ до $\nu - \Delta\nu$. Соответствующие волны в материальной среде имеют разные скорости и поэтому набегают друг на друга, интерферируют между собой и образуют

пучности и узлы. Пучности, т. е. места максимальной амплитуды такой *группы волн*, перемещаются с некоторой *групповой скоростью*, отличной от *фазовой скорости* каждой отдельной волны. Де-Бройль показал, что если частоту фазовой волны задать указанным выше способом, то скорость и направление группы фазовых волн совпадают со скоростью и направлением движения самой частицы: группа фазовых волн таким же самым образом определяет скорость и траекторию материальной частицы, как группа электромагнитных волн определяет скорость и распространение светового луча в материальной среде.

Итак, движение материальной частицы можно описывать распространением фазовых волн и упомянутые выше волновые свойства этой частицы можно описывать свойствами фазовых волн.

Основное соотношение (15), строго говоря, не может быть доказано методами классической физики, так как оно вытекает из новых взглядов, не укладывающихся в ее рамки. Легко, однако, показать, что оно логически следует из теории де-Бройля.

В § 24 было показано, что фотон имеет количество движения $p=h/\lambda$, находимое из сравнения двух выражений для его энергии, релятивистского и квантового: $mc^2=h\nu$. Это последнее соотношение совпадает с уравнением (14) де-Бройля, если заменить массу фотона массой частицы и частоту света частотой фазовой волны. Делая такую же замену в выражении для количества движения, мы получаем $p=mu=h/\lambda$, где m и u—масса и скорость частицы, а λ—длина ее фазовой волны [что совпадает с (15)].

Для электрона ($m=9,107 \cdot 10^{-28}$ *г*) выражение (15) дает

$$\lambda=\frac{6,624 \cdot 10^{-27}}{9,107 \cdot 10^{-28}u}=\frac{7,273}{u}\ см$$

Скорость электрона чаще выражают в виде разности потенциалов V того поля, в котором электрон получил эту скорость. Из равенства кинетической и электрической энергий электрона в таком поле $\frac{1}{2}mu^2=eV$, или $u=\sqrt{2eV/m}$, следует*, что $u=0,5932 \cdot 10^8 \sqrt{V}$ *см/сек*, если V выражено в вольтах.

Таким образом

$$\lambda=\frac{12,26}{\sqrt{V}}\ \text{Å} \tag{15a}$$

Эта зависимость в точности отвечает опыту, как показали исследования над диффракцией электронов (см. § 130).

Скорость v любой волны связана с ее длиной λ и частотой ν соотношением

$$v=\lambda\nu \tag{a}$$

* Надо подставить величину заряда электрона $e=4,803 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., его массу $m=9,107 \cdot 10^{-28}$ разделить на 299,8 для перехода от абсолютных эл.-ст. ед. напряжения к вольтам и умножить на 10^8 для перехода от сантиметров к ангстремам.

Подставляя λ и ν из (15) и (14) в это соотношение, находим для фазовой волны:

$$v=\frac{c^2}{u}$$

Чем меньше скорость u частицы, тем больше скорость v ее фазовой волны. Так как всегда $u\leqslant c$ (материальные частицы, согласно теории относительности, не могут иметь скорости, превосходящей скорость света в пустоте), то $v\geqslant c$: скорость фазовой волны больше скорости света или равна ей. Последнее верно для фотона, у которого $u=c$.

Для соотношения между фазовой скоростью v и групповой скоростью g распространения волны теория волн дает формулу Релея:

$$\frac{1}{g}=\frac{d(\nu/v)}{d\nu}$$

Подставляя значения ν и v из (а) и (15), находим замечательное соотношение:

$$g=u$$

т. е. *групповая скорость фазовой волны совпадает с механической скоростью движущейся частицы.* Это положение отвечает тесному соответствию между частицей и ее фазовой волной, лежащему в основе теории де-Бройля.

Для покоящейся частицы $u=g=0$; она связана со стоячей (стационарной) фазовой волной. Для фотона $u=v=g=c$; групповая скорость его фазовой волны совпадает с фазовой скоростью этой волны и со скоростью света.

30. Квантовая механика Шредингера. Теория де-Бройля дала основную идею квантовой механики, но она была лишь первым ее наброском. Применимость этой теории была ограничена изолированной частицей, и она была далека от тех широких обобщений, которые дало дальнейшее развитие квантовой механики. Вслед за де-Бройлем, исходя из его представлений, Шредингер (1926) дал квантовую механику в ее современной форме и указал на главные ее применения.

Прежде чем изложить основные положения теории Шредингера, следует остановиться на одной аналогии между оптикой и механикой.

Световой луч имеет определенное направление, описываемое *геометрической оптикой.* Выводы ее (прямолинейное распространение светового луча, закон преломления и, в более общем виде, начало Ферма) находятся в согласии с волновой теорией света, однако лишь до тех пор, пока световой луч не встречает на своем пути препятствий, размеры которых соизмеримы с длиной его волны. В последнем случае возникают явления диффракции, и понятие о точно фиксированном световом луче, подчиняющемся законам геометрической оптики, теряет свою определенность. В таких случаях нужно пользоваться *волновой оптикой* и описы-

вать распространение света не лучами, а волнами. Геометрическая оптика служит лишь приближением к волновой, тем более справедливым, чем меньше длина волны.

С другой стороны, существует далеко идущая аналогия между законами геометрической оптики и механики*. Можно было предполагать, что неприменимость законов классической механики к столь малым частицам, как электроны, аналогична неприменимости геометрической оптики к взаимодействию света с очень малыми телами. Отсюда следует обоснованность такого углубления механики, которое соответствовало бы переходу от геометрической к волновой оптике.

Классическая механика соответствует геометрической оптике фазовых волн с определенными «лучами», которым отвечают точно фиксированные траектории материальных частиц. Между тем легко видеть, что фазовые волны имеют длины одного порядка с размерами атомов и их составных частей, между которыми они распространяются. Например, электроны движутся в атомах со скоростями $u=10^8-10^9$ *см/сек*, что при $m=9\cdot10^{-28}$ *г* дает, согласно (15), длину фазовой волны λ порядка $10^{-7}-10^{-9}$ *см* при размерах самого атома порядка 10^{-8} *см*. В таких случаях движение фазовой волны, а вместе с тем и электрона, с которым она связана, не может быть описано точно фиксированными траекториями, и геометрическая оптика фазовых волн (т. е. классическая механика) должна быть заменена их волновой оптикой (т. е. квантовой механикой).

В этом и заключается сущность перехода от классической механики к квантовой.

Де-Бройль указал первые этапы этого пути, который был затем широко развит Шредингером.

Обобщение Шредингера выразилось в виде волнового уравнения фазовых волн, удовлетворяющего основным соотношениям (14) и (15) де-Бройля. Оно представляет собой основное уравнение квантовой механики и включает обычную механику в виде предельного случая для очень малых длин фазовых волн (больших масс).

Для простейшего случая одной материальной частицы с массой m и общей энергией E *уравнение Шредингера* имеет вид:

$$\Delta\psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\psi=0 \tag{16}$$

где $\psi(x, y, z)$ означает амплитуду фазовой волны в точке (x, y, z) и $U(x, y, z)$—потенциальную энергию частицы в данном силовом

* Механический принцип наименьшего действия Мопертюи и оптический принцип **Ферма**.

поле в той же точке. Знак Δ обозначает оператор* Лапласа (сумму операций взятия вторых производных по координатным осям).

Из уравнения Шредингера вытекает важное следствие. Если ограничиться теми его решениями, которые имеют физический смысл (функция непрерывна, конечна, однозначна и обращается в нуль на бесконечном расстоянии), то такие решения возможны лишь для определенных дискретных значений энергии E, которые отвечают квантовым условиям старой квантовой теории (с некоторыми отличиями; см., например, § 33, 70 и 161): значения E могут изменяться лишь скачками, равными целому числу квантов $h\nu$. В старой квантовой теории этот результат мог быть получен только с помощью специальных правил для квантования. Таким образом, квантование энергии не является особым постулатом, как это было в квантовой теории, а автоматически вытекает из основных положений квантовой механики. Как дальше будет показано, уравнение Шредингера включает в себя корпускулярно-волновую двойственность свойств частиц.

Физический смысл величины ψ будет расмотрен ниже.

Теорию Шредингера легко можно обобщить на случай любого числа частиц, движущихся в любом силовом поле, но решение уравнения Шредингера часто представляет огромные математические трудности и может быть найдено в этих случаях лишь приближенно. Существенная ограниченность уравнения Шредингера заключается в том, что в нем не учитываются релятивистские поправки: оно применимо поэтому лишь к частицам, скорость движения которых значительно меньше скорости света. Это сильно ограничивает в некоторых случаях применимость квантовой механики в изложенной форме. Следует также отметить, что, давая амплитуде фазовой волны определенное физическое истолкование (см. ниже), теория Шредингера, так же как и теория де-Бройля, оставляет открытым вопрос о более наглядном толковании самих фазовых волн.

Смысл уравнения Шредингера можно пояснить, например, следующим путем. Пусть некоторая величина $S(x, y, z)$ испытывает периодические колебания. Если колебание стационарно (т. е. амплитуда ψ не зависит от времени), то можно положить

$$S = \psi \cos 2\pi\nu t \qquad \text{(a)}$$

---

* Оператором называется символ, обозначающий действие, которое нужно произвести над функцией. Например, в выражениях $\lg \psi$, $d\psi$, $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$ символы $\lg$, d, $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ являются разными операторами, действующими на функцию ψ. Оператор Лапласа имеет вид:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

где ψ—амплитуда колебания, ν—его частота и t—время. Это значение для S есть частное решение более общего волнового уравнения

$$\Delta S = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial t^2} \tag{b}$$

где

$$\Delta S = \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial z^2}$$

(Δ — оператор Лапласа) и v — скорость распространения волн. Подставив (a) в (b), т. е. исключив время из обоих уравнений, находим уравнение для амплитуды ψ. Принимая во внимание, что ψ не зависит от времени t, имеем

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\psi \cdot 2\pi\nu \cdot \sin 2\pi\nu t \qquad \frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial x} \cdot \cos 2\pi\nu t$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = -\psi \cdot 4\pi^2\nu^2 \cos 2\pi\nu t = -4\pi^2\nu^2 S \qquad \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \cdot \cos 2\pi\nu t = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \cdot \frac{S}{\psi}$$

и аналогично для $\frac{\partial^2 S}{\partial y^2}$ и $\frac{\partial^2 S}{\partial z^2}$. Вставляя полученные вторые производные в (b), получаем

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2\nu^2}{v^2}\psi = 0 \tag{c}$$

Полагая, что наша волна и является фазовой волной частицы, введем ее длину $\lambda = v/\nu$ из соотношения (15) де-Бройля, что дает

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2 m^2 u^2}{h^2}\psi = 0$$

Наконец, введем кинетическую энергию частицы $T = \frac{1}{2}mu^2$ в виде разности $E-U$ общей и потенциальной энергий, что окончательно дает уравнение Шредингера

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\psi = 0$$

Для нескольких частиц с массами m_i (где $i = 1, 2, 3, \ldots$) уравнение Шредингера обобщается в следующее уравнение:

$$\sum \frac{\Delta_i \psi}{m_i} + \frac{8\pi^2}{h^2}(E-U)\psi = 0$$

где $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$ — оператор Лапласа для каждой i-той частицы. При этом движение всех частиц описывается одной фазовой волной, образуемой наложением фазовых волн каждой частицы.

Подставляя в уравнение Шредингера значения для массы m и потенциальной энергии U частицы (последняя задается свойствами силового поля, действующего на частицу), мы получаем после его решения значения для E и ψ

в любой точке. В этом решении заключаются, как отмечалось, главные трудности применения квантовой механики к конкретным задачам *.

Примером применения уравнения Шредингера может служить рассмотренный ниже случай атома водорода (§ 73).

31. Соотношение неопределенности. Мы видели, что в квантовой механике каждой частице отвечает группа фазовых волн, которую мы теперь назовем *волновым пакетом*. Если мы такой пакет захотим локализовать в небольшой части пространства, чтобы точно определить положение отвечающей ему частицы, то должны представить его себе в виде фазовых волн с очень различными частотами. Чем это различие в частотах больше, тем резче волновой пакет ограничен в пространстве и тем определеннее положение отвечающей ему материальной точки. Но скорость такого пакета будет, наоборот, тем больше терять свою определенность, чем больше различие в частотах составляющих его волн. Если же мы захотим наделить пакет определенной скоростью, то должны представить себе его в виде фазовых волн с очень небольшой разностью частот, но тогда этот пакет расползается на большой объем пространства и точная локализация положения отвечающей ему частицы становится невозможной. Эти рассуждения, следующие из общей теории распространения волн и справедливые для любого волнового процесса, наглядно объясняют одно из основных положений квантовой механики, заключающееся в том, что увеличению точности в определении положения частицы отвечает уменьшение точности в определении ее скорости. Обе величины одновременно не могут быть совершенно точно найдены.

Чтобы приблизительно оценить границы точности, обратимся снова к аналогии с волновой оптикой, где явления диффракции также не позволяют определить траекторию светового луча точнее, чем до величины порядка длины волны λ. Так как, согласно (15), для фазовой волны $\lambda = h/mu = h/p$, где $p = mu$ — количество движения, то мы должны ожидать, что неточность $\Delta q = \lambda$ в определении координаты q положения материальной точки будет порядка h/p и неточность $\Delta p = mu$ в определении ее момента p будет порядка h/λ, так что

$$\Delta q \cdot \Delta p \geqslant h \tag{17}$$

* Математическую интерпретацию и подробное изложение квантовой механики можно найти в следующих книгах: Я. И. Френкель, Волновая механика, 1933—1935; Э. В. Шпольский, Атомная физика, 1944; Д. И. Блохинцев, Введение в квантовую механику, 1944; В. А. Фок, Начала квантовой механики, 1932; Л. де-Бройль, Введение в волновую механику, 1933; К. В. Никольский, Квантовые процессы, 1940; В. Гейзенберг, Физические принципы квантовой теории, 1932; Р. Л. Гэрни, Введение в квантовую механику, 1935; А. Зоммерфельд, Волновая механика, 1933; Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, 1935 (детали расчетов); В. Паули, Общие принципы волновой механики, 1947.

Это *соотношение неопределенности* положено Гейзенбергом в основу квантовой механики. Надо подчеркнуть, что соотношение неопределенности является не указанием на дефекты экспериментальной техники, а утверждением принципиальной невозможности увеличения точности измерений сверх пределов, даваемых этим соотношением. Такая принципиальная невозможность кроется в самих основных предпосылках квантовой механики и не смогла бы быть устранена без отказа от последней. Гейзенберг рассматривает ряд мысленных опытов, в которых разными способами производится измерение величин q и p электронов, и показывает, что во всех случаях применение квантовой механики приводит к ограничению точности соотношением неопределенности, независимо от возможного усовершенствования измерительных приборов.

Бор, Гейзенберг и некоторые другие физики считали, что соотношение неопределенности приводит к отрицанию закона причинности, без которого невозможно точное изучение явлений. Из того факта, что невозможно для некоторого момента точно задать положение и скорость частицы, вытекает, что невозможно точно предсказать и дальнейшее ее движение. Однако здесь индетерминизм лишь кажущийся. Он связан не с отсутствием строгой причинности в законах движения, а лишь с тем, что понятия точного положения и определенной скорости теряют свой смысл в применении к частицам, как только мы наделяем последние волновыми свойствами, точно так же, как эти понятия неприложимы к оптическим волнам. О точном положении и скорости частиц можно было бы говорить, лишь лишив их волновых свойств, что, как мы видели, означало бы отказ от квантовой механики и от истолкования на ее основе результатов прямого опыта. Следует, в частности, отметить, что в квантовой механике фазовая волна описывается точно и однозначно с точным соблюдением закона причинности, хотя отчетливая физическая ее интерпретация еще отсутствует. Если фазовая волна отвечает реальному физическому явлению, что несомненно, то уже одно это не позволяет отрицать закон причинности. Таким образом, отрицание закона причинности не имеет никаких физических оснований; к тому же оно и принципиально несостоятельно, так как оно было бы по существу равносильно отрицанию точных наук и определенных закономерностей в явлениях природы.

Для того чтобы составить себе реальное представление о физических следствиях из соотношения неопределенности, рассмотрим пример атома водорода, где электрон движется в объеме с радиусом порядка 10^{-8} *см* со скоростью порядка 10^{8} *см/сек*. Так как масса электрона равна 10^{-27} *г*, то $qp = 10^{-8} \cdot 10^{8} \cdot 10^{-27} = 10^{-27}$, т. е. порядка величины h. Следовательно, в атоме водорода qp имеет, согласно (17), порядок величины $\Delta q \cdot \Delta p$, т. е.

невозможно одновременное сколько-нибудь точное определение положения и скорости электрона внутри атома. Наоборот, если мы будем изучать движение, например, шарика с массой в 1 *г* со скоростью в 100 *м/сек* ($p=10\,000$), то для этого случая соотношение неопределенности ничего существенного не дает. Определяя, например, положение даже с точностью до длины волны видимого света ($\Delta q=10^{-5}$ *см*), мы получаем $\Delta p=10^{-22}$ *г·см*, т. е. границу точности определения скорости в 10^{-22} *см/сек*. Конечно, ни одно измерение никак не смогло бы быть доведено до такой точности. Таким образом, в соотношении неопределенности, как и во всех остальных выводах квантовой механики, мы не встретим противоречий с обычной механикой, если будем помнить, что последняя является лишь предельным случаем первой.

Рассмотрим в качестве примера один из мысленных опытов, иллюстрирующих соотношение неопределенности.

Пусть нам надо точно измерить положение движущегося электрона в некоторый момент, для чего мы его рассматриваем под микроскопом. Известно, что пределом разрешающей силы микроскопа является длина волны. Если мы захотим вообще увидеть электрон, то должны освещать его γ-лучами с длиной волны порядка 10^{-12} *см* (размер электрона). Чем меньше длина волны, тем точнее можно измерить под микроскопом положение электрона. Но свет своими фотонами воздействует на электрон, давая эффект Комптона и нарушая этим первоначальное движение электрона. Чем меньше длина волны, тем это нарушение более сильно: увеличение точности в наблюдении положения электрона неминуемо связано с уменьшением точности в наблюдении его скорости. Расчет показывает, что при этом соблюдается соотношение неопределенности.

Квантовая механика Гейзенберга (1925) изложена в иной форме, чем механика Шредингера, и пользуется специальным математическим аппаратом (матричное исчисление вместо диференциальных уравнений, которыми пользуется Шредингер)*. Мы ее касаться не будем. Она более сложна и носит более формальный характер, чем механика Шредингера, но дает совершенно совпадающие с ней результаты. Мы не будем также рассматривать релятивистского обобщения квантовой механики, сделанного Дираком (1928) применительно к очень быстрым движениям, где масса существенно отличается от покоящейся массы**. Замечательными результатами теории Дирака были предсказание позитрона (§ 45) и истолкование электронного спина (§ 70).

32. Статистический характер квантовой механики. Фазовые волны, амплитуды которых подчиняются уравнению Шредингера, правильно описывают движение материальных частиц даже в тех случаях, в которых классическая физика оказывается несостоятельной (т. е. во всей области внутримолекулярных и внутриатомных движений). В частности, становится излишним вводить в теорию

---

* См. упомянутые подробные руководства и более общедоступное введение: А. Г а а з, Волны материи и квантовая механика, 1933 или его же, Введение в теоретическую физику, т. II, 1935.

** П. А. М. Д и р а к, Основы квантовой механики, 1932; Л. де-Б р о й л ь, Магнитный электрон, 1936.

специальные гипотезы или правила квантования, как это нужно было делать в первоначальной квантовой теории: квантование автоматически вытекает из уравнения Шредингера. Результаты и возможности квантовой механики этим далеко не исчерпываются. Особенно много нового и важного она дает химии при применении ее к системам из нескольких атомов, объясняя причину валентных связей и давая возможность вычислять величины химического сродства, как будет показано дальше (§ 175). Общепринятое сейчас и подтверждаемое опытом истолкование физического смысла амплитуды фазовой волны было дано Борном (1926): произведение из квадрата этой амплитуды* на элемент объема пропорционально вероятности нахождения материальной частицы, описываемой фазовой волной, в данный момент в данном элементе объема (момент и элемент объема, к которым относится данное значение ψ). В случае нескольких частиц ψ^2 измеряет вероятность данной их конфигурации в данный момент. Таким образом, квантовая механика дает ответ не на вопрос, каково будет точное положение и состояние частиц (и образованных из них атомных или молекулярных систем) в заданный момент, а лишь на вопрос, какова будет вероятность каждого из таких положений и состояний: она дает не строго определенное описание, как классическая механика, а довольствуется более скромной задачей— давать вероятностное, или *статистическое описание.*

На первый взгляд могло бы казаться, что такое «приблизительное» описание недостаточно точно, в частности, для тех случаев, когда изучается движение отдельного электрона. Выше было, однако, показано, что современная наука так или иначе ограничивает точность описания соотношением неопределенности и что для атомов это исключает сколько-нибудь определенную локализацию электронов внутри них.

Статистический характер квантовой механики вполне соответствует соотношению неопределенности, так как, заменяя описание перемещения частиц описанием распространения их фазовых волн, мы уже этим самым исключаем возможность точной их локализации.

Полезно тут же подчеркнуть, что замена строго определенных закономерностей статистическими не является специфической особенностью квантовой механики, а проходит красной нитью через всю современную физику.

Кинетическая теория материи, равно как и основанная на ней термодинамика, также носит статистический характер (§ 95 и 313).

---

* Точнее речь идет о $|\psi|^2$—квадрате модуля комплексной величины ψ. Если обозначить комплексно сопряженную с ψ величину через $\bar{\psi}$, то $|\psi|^2=\psi\bar{\psi}$ (если ψ не зависит от времени, то $|\psi|^2=\psi^2$, так как в этом случае ψ не комплексно, а вещественно).

Выше неоднократно подчеркивалось, что фазовая волна представляет в физике новое понятие, возникшее для выражения также нового для физики опытного факта единства волновых и корпускулярных свойств материи. Поэтому бесполезно было бы истолковывать природу фазовых волн с помощью привычных нам представлений классической физики. Следует подчеркнуть, что фазовая волна распространяется со скоростью, превышающей скорость света (§ 29), и что уже по одному этому ее нельзя уподоблять ни электромагнитным, ни каким-либо другим волнам из классической физики, связанным с переносом энергии. Действительно, согласно теории относительности Эйнштейна ни один процесс в природе не может быть связан с переносом энергии или вещества со скоростью, превышающей скорость света в пустоте.

Статистический характер квантовой механики удобно пояснить на примере атома водорода, имеющего лишь один электрон, движущийся вокруг сравнительно тяжелого ядра. Классическая физика, дополненная квантовыми условиями Бора, позволяет точно вычислить те «дозволенные» орбиты, на которых электрон может находиться, и точно найти скорость электрона на каждой из них и в каждой точке (эти орбиты имеют форму эллипсов, близких к кругам, § 62). Эта точность, однако, оказывается призрачной. Согласно квантовой механике, электрон может находиться в любой заданный момент в любой части пространства вокруг ядра, так как в согласии со сказанным выше величина ψ во всем пространстве конечна и непрерывна. Однако вероятность нахождения электрона различна для разных мест. Она измеряется квадратом амплитуды ψ, который в разных местах имеет весьма разнообразные величины. Решение уравнения Шредингера для данного случая показывает, что максимумы вероятностей пребывания электронов лежат на сферах, отвечающих орбитам Бора. Последние, таким образом, соответствуют не единственно возможным положениям электрона, а лишь наиболее вероятным.

Представим себе очень большое число атомов водорода с электронами в виде светящихся точек. Если бы мы в некоторый момент сфотографировали каждый из этих атомов и фотографии совместили бы так, чтобы изображения ядер всех атомов лежали в одной точке, то от электронов получили бы сплошное облако переменной интенсивности. Максимумы ее на этих фотографиях представились бы в виде эллипсов, совпадающих с орбитами Бора. Если бы атом в действительности отвечал модели Бора, то на фотографии мы имели бы резко очерченные эллипсы. Такой же результат дало бы многократное фотографирование одного атома через быстро следующие промежутки времени. В обоих случаях мы получаем среднюю статистическую картину, которая вполне отвечает тому, что мы наблюдаем на действительных атомах, так как во всяком физическом эксперименте мы имеем дело одновременно со многими атомами или же с одним атомом в течение промежутка времени, очень большого по сравнению со временем одного оборота электрона (10^{-15} сек.). Такой «средний» атом будет вести себя так же, как реальный атом с электроном, расплывающимся в сплошное «*электронное облако*» переменной плотности заряда, обволакивающее ядро. Плотность этого облака в каждой точке была бы пропорциональной вероятности пребывания электрона в этой точке и величине e его заряда: она была бы равна $e|\psi|^2$, где ψ—функция координат (и времени).

Первоначально Шредингер предполагал, что действительно электрон расплывается (или, как говорят, «размазывается») по всему атому, но такая точка зрения оказалась несостоятельной: против нее можно выдвинуть ряд обоснованных возражений. Несмотря на это, при квантово-механических

описаниях и вычислениях представление о таком фиктивном «среднем» атоме, окруженном «электронным облаком», часто бывает очень полезным и достаточно точным.

Связь между описанной статистической картиной и упомянутыми выше выводами из соотношения неопределенности очевидна и не нуждается в специальных пояснениях.

Выводы, полученные нами для простого примера атома водорода, могут быть обобщены на любые простые или сложные системы.

Если мы возьмем некоторую часть объема $dV = f(x, y, z)$, то вероятность найти в ней данную движущуюся частицу равна, очевидно, $|\psi|^2 dV$. Интегрируя по всему пространству, мы получаем вероятность встретить частицу в какой-нибудь любой части пространства. Очевидно, что эта вероятность равна единице (т. е. полной достоверности). Поэтому

$$\int\limits_{(V)} |\psi|^2 \, dV = 1 \quad .$$

Это есть условие нормирования функции ψ.

33. Нулевая энергия. Из соотношения неопределенности (17) следует важный вывод о существовании *нулевой энергии* колебаний в системах, образованных из взаимодействующих частиц.

Согласно классической кинетической теории при абсолютном нуле температуры прекращаются всякие движения частиц, и в этой точке их энергия равна нулю. Однако в состоянии покоя положение частиц строго определено и в соотношении неопределенности ему отвечает условие $\Delta q = 0$; но тогда $\Delta p = \infty$, так как произведение обеих неточностей равно конечной величине h или больше ее. Таким образом, покоящаяся частица должна была бы иметь бесконечно большую скорость и такую же кинетическую энергию, что абсурдно. Отсюда следует, что частица не может пребывать в состоянии полного покоя и даже при абсолютном нуле сохраняет некоторую нулевую энергию, которая тем больше, чем меньше масса [так как (17) можно переписать в виде $\Delta q \cdot \Delta u = h/m$, где u—скорость] и чем меньше пространство q, предоставленное частице для ее движения.

Величина нулевой колебательной энергии может быть найдена из квантово-механического рассмотрения колеблющейся частицы. Рассмотрим простейший случай линейного гармонического осциллятора, моделью которого может служить шарик массы m, прикрепленный к цилиндрической пружине. Если шарик оттянуть вдоль оси пружины, то возникнет сила $F = -kx$, пропорциональная смещению x, если оно невелико. Коэфициент k характеризует деформируемость пружины. Как следует* из эле-

* Из уравнения движения $m\ddot{x} = F = -kx$ (сила F равна массе m, умноженной на ускорение $\ddot{x}$) интегрированием находим решение $x = x_0 \cos 2\pi\omega t$, дающее гармоническое колебание с частотой ω, удовлетворяющей соотношению (18). В этом легко убедиться, подставляя x и $\ddot{x}$ обратно в первоначальное уравнение.

ментарной механики, под действием этой силы шарик совершает гармонические колебания с частотой

$$\omega=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{18}$$

При взаимных колебаниях двух связанных между собой частиц с массами m_1 и m_2 сохраняется то же соотношение, в котором m обозначает приведенную массу:

$$\frac{1}{m}=\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2} \quad \text{или} \quad m=\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$$

Квантовая теория в ее первоначальной форме накладывает на колебания то ограничение, что их энергия E не может быть произвольной, а принимает лишь дискретные значения

$$E=n\cdot h\omega \tag{a}$$

где n—любое целое число (включая нуль).

Квантово-механическое решение той же задачи можно найти из уравнения Шредингера (16), подставив в него потенциальную энергию осциллятора $U={}^1/_2\,kx^2$ и находя решения, для которых функция ψ непрерывна, конечна и однозначна. Не вдаваясь здесь в математический анализ, ограничимся указанием на то, что таким решением будет

$$E=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\omega \tag{19}$$

где, как и выше, n—любое целое число. Здесь в согласии с (а) энергия также может изменяться лишь скачками в целые кванты, но, в отличие от старой квантовой теории, содержание энергии в осцилляторе кратно не целым квантам, а полуцелым их числам (${}^1/_2$, ${}^3/_2$, ${}^5/_2$,... квантов при $n=0$, 1, 2, ...), что находится в полном согласии с опытными данными о молекулярных спектрах (§ 161) и было из них найдено, в противоречии со старой квантовой теорией, еще до создания квантовой механики, устранившей это противоречие.

Из (19) непосредственно следует, что даже в низшем энергетическом состоянии ($n=0$) колебание имеет нулевую энергию

$$E=\frac{1}{2}\,h\omega \tag{20}$$

которая в согласии с (18) тем больше, чем меньше масса m и больше сила связи k.

ГЛАВА II

Строение атома

А. Радиоактивность*

34. Радиоактивное излучение. В 1896 г. Беккерель обнаружил, что соединения урана испускают лучи, проходящие сквозь черную бумагу и действующие на фотографическую пластинку. Супруги М. и П. Кюри вслед затем нашли, что это излучение имеет источником атомы урана, сохраняется во всех его соединениях и что такое излучение еще гораздо более интенсивно проявляется у новых элементов—полония и радия, сопутствующих урану в его рудах. С тех пор было открыто еще около сорока радиоактивных элементов, бо́льшая часть которых является изотопами некоторых из ранее известных элементов. Они принадлежат к последним 11 клеткам периодической системы, кроме слабо радиоактивных калия K^{41}, рубидия R^{87} и самария Sm^{148}.

Радиоактивные элементы очень распространены в природе, но в чрезвычайно малых концентрациях, что затрудняет их выделение. Один из наиболее богатых источников радия, смоляная урановая руда, содержит лишь 0,2—0,3 *г* радия на тонну. В обыкновенных горных породах содержание радия в 10^4—10^6 раз меньше. Тем не менее, оно может быть в них точно измерено по проводимости, сообщаемой газам радиоактивным излучением. Этот наиболее чувствительный и точный метод радиоактивного исследования позволяет обнаружить даже 10^{-17} *г* радия.

Радиоактивное излучение не однородно. Оно состоит из лучей трех родов: α-лучи представляют собой поток положительно заряженных ядер атомов гелия He^{++}, называемых α-частицами; β-лучи представляют собой поток отрицательно заряженных электронов (β-частицы), а γ-лучи—это электромагнитное излучение крайне малых длин волн, от 0,4 до 0,005 Å (поток очень больших фотонов). В магнитном поле радиоактивное излучение расщепляется на эти три компоненты.

35. Действие радиоактивного излучения. Очень быстрые α- и β-частицы и очень большие фотоны γ-лучей несут большую энергию, которую они частично или целиком передают встречаемым ими атомам или молекулам окружающей среды. Последние при этом ионизуются, что служит причиной возникновения

* Подробнее о радиоактивных явлениях см.: О. Хвольсон, Курс физики, т. I, изд. 6-е, 1933; М. Кюри, Радиоактивность, 1947; О. Хан, Прикладная радиохимия, 1947; К. Фаянс, Радиоактивность, 1922.

электропроводности у газов при прохождении сквозь них радиоактивного излучения. Как указывалось, это наиболее распространенный и точный метод радиоактивного исследования. Ионизующее действие α-, β- и γ-лучей уменьшается в отношении 10000 : 100 : 1; в среднем одна α-частица на 1 *см* пути в воздухе при 1 *ат* ионизует около 100 000 его молекул.

Для измерения величины ионизации служат *ионизационные камеры* различных конструкций. В простейшем виде это плоский конденсатор с прослойкой из сухого воздуха, внутрь которого вводится исследуемый препарат. Одна обкладка конденсатора соединяется с землей через батарею, а другая—через чувствительный электрометр, измеряющий ионизационный ток, возникающий между пластинками конденсатора в воздухе вследствие ионизации последнего.

Наряду с этим методом изучения радиоактивности большое применение получили *счетчик Гейгера* (§ 51) и *камера Вильсона* (§ 43).

Возбужденные радиоактивным излучением атомы или молекулы могут вернуть избыточную энергию возбуждения в виде света. Ударяясь об экран, покрытый фосфоресцирующим веществом (например ZnS), α-частица вызывает на нем короткую (10^{-4} сек.) вспышку, называемую *сцинтилляцией*. Этот метод удобен для счета частиц. С его помощью было найдено, что 1 *г* Ra испускает $3{,}72 \cdot 10^{10}$ α-частиц в секунду. Он же был применен для фундаментальных исследований по рассеянию α-частиц, описанных в § 39. Прибавление радиоактивных веществ к фосфоресцирующим веществам поддерживает их непрерывное свечение. Такие самосветящиеся составы нашли практические применения.

Энергия возбуждения может расходоваться на химические процессы, что служит причиной химического действия радиоактивных лучей. Оно, в общих чертах, сходно с химическим действием света, подробно рассматриваемым в гл. XXVII. α-Лучи разлагают воду, обесцвечивают органические краски, окисляют разные соединения, окрашивают стекло и минералы вследствие выделения в них коллоидальных металлов и т. д. Радиоактивные лучи действуют подобно свету на фотографическую эмульсию, вызывая ее почернение.

Общеизвестно применение радиоактивных лучей в медицине, например для разрушения тканей в опухолях. В малых дозах радиоактивное излучение стимулирует рост живых организмов и тканей, а в больших — вызывает опасные ожоги и омертвение.

Энергия радиоактивного излучения в большей или меньшей степени передается окружающей среде, нагревая ее.

Некоторые из радиоактивных элементов испускают α-лучи, другие — β-лучи, сопровождаемые γ-лучами. Одновременное испускание α- и β-лучей у радия и других радиоактивных элементов объясняется несколькими поледовательными превращениями.

Открытие искусственно получаемых радиоактивных веществ (§ 48) дало новые широкие возможности для применения радиоактивности.

36. Энергия радиоактивных процессов. Начальная скорость α-частиц лежит в пределах $1,5 \cdot 10^9 - 2 \cdot 10^9$ *см/сек* и быстро убывает при движении в материальной среде из-за потери энергии при столкновениях с атомами или молекулами среды. Начальная скорость β-частиц значительно выше: от 30 до 99,8% от скорости света. γ-Лучи имеют обычную для фотонов скорость света—около $3 \cdot 10^{10}$ *см/сек*. От скорости частиц зависит их *дальность пробега*, или так называемая *проницаемость* данного излучения, составляющая важную характеристику каждого радиоактивного элемента. В воздухе нормальной плотности дальность пробега α-частиц лежит в границах от 2 до 8 *см*. Лист бумаги задерживает их почти целиком. Дальность пробега β-частиц в воздухе лежит между 1 и 100 *см*. Большая часть их задерживается слоем алюминия в 5 *мм* или слоем свинца в 1,5 *мм* толщины. Для задержания γ-лучей нужны примерно в 10 раз более толстые слои.

Общая энергия радиоактивного излучения очень велика. 1 *г* радия излучает в час 137 *кал*, которые слагаются из кинетической энергии α-частиц (90%), β-частиц (3,5%), остаточного ядра (4,7%) и энергии γ-лучей (1,8%). Вся энергия, отдаваемая 1 *г* Ra до превращения его в сравнительно устойчивый RaD, равна $2,75 \cdot 10^9$ *кал*, что эквивалентно теплоте горения $^1/_3$ *т* угля. Общий запас энергии 1 *г* вещества, согласно соотношению (3), еще намного больше: $9 \cdot 10^{20}$ *эрг* $= 2 \cdot 10^{13}$ *кал* (что равно теплоте горения 3000 *т* угля).

Наука сейчас не располагает никакими способами, позволяющими влиять на скорость радиоактивного распада, что не позволяет получать энергию этого процесса в достаточно концентрированном виде.

Причиной радиоактивных явлений является распад атомных ядер, механизм которого рассматривается подробнее ниже. Огромная энергия радиоактивных процессов имеет источником внутриядерную энергию, часть которой освобождается при радиоактивном распаде атомных ядер. Впервые это доказали Содди и Резерфорд в 1903 г.

37. Скорость радиоактивного распада. Скорость распада радиоактивного элемента есть самая важная и строго постоянная его характеристика, не изменяющаяся ни от внешних условий, ни от вступления этого элемента в те или иные соединения. Невозможно предсказать, как долго проживет данный радиоактивный атом и какие именно атомы распадутся в данный момент, но существует общий статистический закон, которому точно подчиняется радиоактивный распад: число атомов, распадающихся в данный момент, пропорционально общему числу атомов, наличных к этому момен-

ту. Коэфициент пропорциональности зависит от рода радиоактивного элемента. Он характеризует скорость его распада и называется *постоянной радиоактивного распада*. Если последнюю обозначить через λ, а общее число атомов радиоактивного вещества к моменту t через N, то согласно сказанному скорость распада в момент t будет

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

Интегрирование этого уравнения рассматривается в § 548 в связи с задачей о скоростях реакций первого порядка, подчиняющихся тому же статистическому закону. Оно дает, если число атомов N_0 и N в моменты $t=0$ и t заменить пропорциональной им интенсивностью радиоактивного излучения J_0 и J,

$$J = J_0 e^{-\lambda t} \qquad (21)$$

Вместо константы λ чаще пользуются *периодом полураспада* τ. Это — время, в течение которого распадается половина наличного числа атомов. Иначе говоря, $J = {}^1/_2 J_0$ для $t=\tau$. Это дает после подстановки в (21):

$$\tau = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0{,}693}{\lambda} \qquad (22)$$

Периоды полураспада разных радиоактивных элементов изменяются в очень широких пределах — от 10^{-9} сек. до 10^{11} лет. Чем они больше, тем менее интенсивна радиоактивность. Величины периодов полураспада приведены на рис. 8.

Для радия $\tau=1590$ лет. Это значит, что от 1 *г* Ra через 1590 лет останется $^1/_2$ *г*, еще через 1590 лет $^1/_4$ *г* и т. д. Если бы земной шар состоял целиком из урана ($\tau=4{,}5\cdot10^7$ веков), то через $6\cdot10^9$ веков от него остался бы лишь один атом. Если бы земной шар состоял из RaC′ ($\tau=10^{-6}$ сек.), то для этого нужно было бы немного больше одной десятитысячной доли секунды.

Скорость радиоактивного распада служит наиболее достоверным методом определения возраста горных пород и минералов. При превращении урана в радий и затем в свинец (§ 38) отщепляются α-частицы, дающие гелий. 1 *г* U дает в год $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ *см*^{3} He. Если последний остается в минерале, то отношение U : He дает его возраст. Другой путь заключается в определении отношения U : Pb. Для разных земных минералов этими путями был найден, в согласии с геологическими и палеонтологическими данными, возраст от нескольких десятков миллионов до 1,2 миллиарда лет, а для метеоритов от 0,1 до 2,8 миллиарда лет. Подобные методы определения возраста минералов и горных пород с помощью разных радиоактивных элементов и продуктов их распада были широко применены В. Г. Хлопиным и его сотрудниками, И. Е. Стариком и др.

38. Радиоактивные ряды. Изучая последовательность превращений одних радиоактивных элементов в другие, можно было установить три *радиоактивных ряда*. Каждый из них начинается со сравнительно стойкого (медленно распадающегося) элемента, который, теряя α- или β-частицы, испытывает цепь превращений,

заканчивающуюся одним из нерадиоактивных изотопов свинца. Ряд урана включает в числе прочих радий и полоний (RaF) и заканчивается урановым свинцом Pb^{206} (или RaG). Ряд актиния, включающий протактиний и актиний, заканчивается изотопом свинца Pb^{207} (или AcD) и ряд тория, включающий получившие применение в медицине мезоторий и торий X, заканчивается ториевым свинцом Pb^{208} (или ThD). Полная схема распада в трех рядах дана на рис. 8. Превращения идут сверху вниз: смещение влево соответствует α-распаду, а смещение вправо—β-распаду. На абсциссах нанесены порядковые номера элементов Z, а на ординатах—разности $A—Z$ массовых чисел и порядковых номеров. Согласно § 41 первые равны числу протонов, вторые—числу нейтронов в ядре. На одной вертикали находятся изотопы, которые могут принадлежать и к разным рядам.

Превращениями управляют *правила сдвигов* Фаянса и Содди (1911), согласно которым при выбрасывании α-частицы происходит смещение в периодической системе на две клетки влево, а при выбрасывании β-частицы—на одну клетку вправо. Эти правила, значительно способствовавшие установлению истинной картины радиоактивных превращений, объясняются просто. При выбрасывании α-частицы ядро теряет с ней два положительных заряда, и порядковый номер Z уменьшается на 2 единицы, а при выбрасывании β-частицы ядро теряет один отрицательный заряд, т. е. его положительный заряд, а вместе с ним и порядковый номер, увеличивается на одну единицу.

Например, радий с $Z=88$ принадлежит ко второй группе периодической системы (щелочноземельный металл). Теряя α-частицу, он превращается в газ нулевой группы с $Z=86$, радон (или нитон) со свойствами, аналогичными свойствам остальных элементов этой группы (гелий, неон, аргон и т. д.). Дальнейшая потеря α-частицы дает RaA с $Z=84$, принадлежащий к шестой группе, и т. д. (рис. 8).

Правила сдвигов привели Фаянса и Содди (1911) к открытию изотопии, так как они обнаружили размещение около 40 элементов в 9 клетках периодической системы (81—92, с пропуском еще незамещенных клеток 85 и 87). Вслед за этим изотопия была найдена также у нерадиоактивных элементов (§ 11).

Интересное прямое опытное подтверждение изложенного было получено путем определения атомных весов свинца в урановых и ториевых рудах. В первых свинец должен происходить из урана и иметь атомный вес 206,05 (уран 238,07 минус 8 α-частиц с атомным весом 4,002)*, а во вторых—из тория, и атомный вес его должен быть равен 208,11 (торий 232,12 минус 6 α-частиц). В согласии с этим опыт дал в первом случае атомный вес 206,05—206,12, а во втором 207,77—207,90.

Обыкновенный свинец представляет собой смесь нескольких изотопов с преобладанием Pb^{207}, Pb^{206} и Pb^{208} в отношении (найденном масс-спектрографически), отвечающем найденному химическими методами атомному весу 207,21.

* Поправки второстепенного значения на уменьшение массы от потери β-частиц и от уменьшения внутриядерной энергии немного уменьшают эту разность.

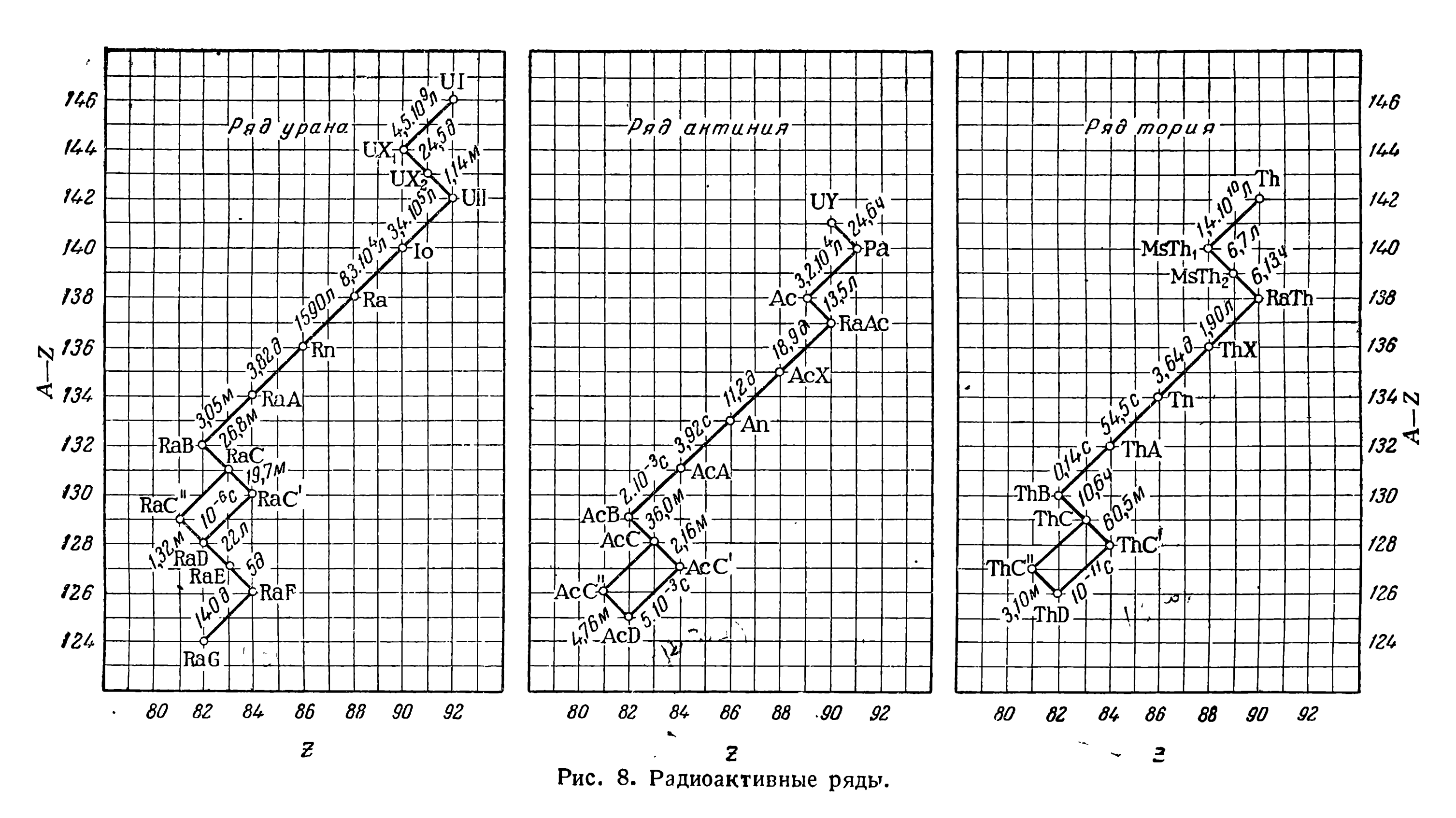


Рис. 8. Радиоактивные ряды.

Б. Атомное ядро*

39. Нуклеарная модель атома. Атомы всех элементов построены из трех сортов элементарных частиц: отрицательно заряженных электронов, положительно заряженных протонов и не имеющих заряда нейтронов. Задача теории атома заключается в выяснении числа, взаимного расположения и характера связи этих частиц, а также в объяснении свойств атомов на основании их строения.

В нормальном, неионизованном состоянии атомы электрически нейтральны. Следовательно, в них число отрицательных электронов равно числу положительных протонов. Это число совпадает с порядковым номером Z элемента в периодической системе: оно равно единице для водорода, увеличивается на единицу с каждым следующим элементом и достигает 92 для урана.

Фундаментальные исследования Резерфорда (1912) над рассеянием α-частиц привели его к ныне общепризнанной *нуклеарной модели атома*, согласно которой атом состоит из небольшого положительно заряженного ядра, окруженного оболочкой из отрицательных электронов. Последние связаны с ядром электростатическими кулоновскими силами притяжения разноименных зарядов. Они быстро вращаются вокруг ядра, и возникающие от этого центробежные силы уравновешивают силы притяжения их к ядру. Все Z электронов вместе имеют массу в тысячи раз меньшую, чем масса ядра, в котором, таким образом, сосредоточена почти вся масса атома. Несмотря на это, ядро занимает лишь ничтожную часть всего объема атома: его диаметр равен нескольким 10^{-13} *см* при диаметре всего атома порядка 10^{-8} *см*. Размер электрона одного порядка с размером ядра. Заполнение атома ядром и электронами отвечает примерно степени заполнения огромного пустого зала летающими в нем мухами.

Описанная картина строения атомов была названа планетарной моделью из-за сходства со строением солнечной системы. Принципиальное отличие заключается в том, что в атоме электроны связаны с ядром электрическими силами, а в солнечной системе планеты связаны с солнцем гравитационными силами.

Опыты Резерфорда, доказавшие нуклеарное строение атомов, заключаются, в общих чертах, в следующем. Узкий пучок

* Э. В. Шпольский, Атомная физика, 1944; В. Векслер, Л. Грошев и Н. Добротин, Экспериментальные методы ядерной физики, 1940; Э. Поллард и В. Дэвидсон, Прикладная ядерная физика, 1947; В. Гейзенберг, Физика атомного ядра, 1947; Разетти, Основы ядерной физики, 1938; Л. Мысовский, Новые идеи в физике атомного ядра, 1939; Гарнвелл и Ливингуд, Экспериментальная атомная физика, 1936; Блэквуд, Хэтчинсон и др., Очерки по физике атома, 1941; Г. А. Бете и Р. Ф. Бечер, Физика атомного ядра, 1938; ряд обзорных статей в журналах Успехи химии и Успехи физических наук за последние годы.

α-частиц от радиоактивного препарата, выделенный диафрагмой, пропускается сквозь рассеивающую среду (слой газа, металлическая фольга) на фосфоресцирующий экран, перпендикулярный к пучку. По числу сцинтилляций в разных участках поверхности экрана можно было найти распределение α-частиц по углам их рассеяния. Оказалось, что огромное большинство α-частиц проходит сквозь рассеивающую среду, не отклоняясь, несмотря на то, что каждая из них пронизывает на своем пути чрезвычайно большое количество атомов или молекул этой среды. Отдельные же α-частицы испытывают отклонения столь большие, что их можно объяснить лишь действием очень больших отклоняющих положительных зарядов, сосредоточенных в очень малом объеме*. Соответствующие расчеты показали, что величина этих зарядов совпадает с общим числом Z положительных зарядов атома и что они локализованы в небольшой части объема атома, размер которой отвечает указанному выше размеру ядра.

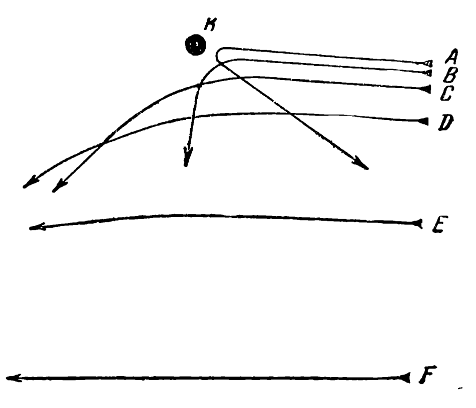


Рис. 9. Рассеяние α-частиц.

На рис. 9 изображено атомное ядро K с прилегающим к нему небольшим участком атома. В масштабе этого рисунка весь атом имел бы диаметр порядка 40 *м*. Даже α-частица F, пролетающая от ядра на расстоянии лишь $^1/_{1000}$ диаметра атома, еще очень мало отклоняется. Для частицы B угол отклонения уже достигает 90°, а для частицы A он значительно больше. При особо благоприятном ударе α-частица может проникнуть внутрь ядра и его разрушить (см. ниже).

Фотографии траектории α-частиц в рассеивающей среде, получаемые в камере Вильсона (§ 43), подтверждают эту картину. Огромное их большинство летит сквозь среду прямолинейно. В отдельных случаях, при встрече с атомными ядрами, наблюдаются резкие отклонения в виде крючков на концах траектории (рис. 10) или «вилки», образованные отклоненной α-частицей и отброшенным ею ядром (рис. 10 а).

40. Заряд ядра и порядковый номер. Резерфорд и Чедвик (1920) определили по величине рассеяния α-частиц число Z' элементарных положительных зарядов атомных ядер нескольких элементов. Совпадение с порядковым номером Z в периодической системе оказалось хорошим.

	Cu	Ag	Pt
Z'. . . .	29,3	46,3	77,4
Z	29	47	78

* Отклонение α-частиц легкими электронами очень незначительно, и рассеяние почти целиком вызывается тяжелыми атомными ядрами.

Это совпадение еще раньше подтвердил Мозли на рентгеновских спектрах (§ 78).

В основе расчетов Резерфорда и Чедвика для отталкивания α-частиц от ядер лежал закон Кулона. Проверка показала, что вплоть до расстояний в 10^{-13} *см* его применимость не вызывает сомнений.

41. Состав атомных ядер. В состав атомных ядер всех элементов входят протоны и нейтроны. Протон представляет собой ядро атома водорода и несет один элементарный положительный заряд. Нейтрон имеет приблизительно ту же массу, что и протон, но он электрически нейтрален.

Сумма протонов и нейтронов равна округленному до целого числа атомному весу элемента A, названному выше *массовым числом*, а число протонов равно числу элементарных положительных зарядов ядра, т. е. порядковому номеру Z элемента. Таким образом, число нейтронов в ядре равно разности $A-Z$. Ядра изотопов имеют одинаковое число протонов, но разное число нейтронов. Поэтому у изотопов совпадают порядковые номера Z, но отличаются атомные веса A.

Строение ядер из протонов и нейтронов было впервые показано Д. Д. Иваненко (1932), а также Гейзенбергом вслед за открытием нейтронов. До этого считали, что ядра построены из A протонов и $A-Z$ внутриядерных электронов.

Наличие электронов в составе ядра противоречило бы ряду теоретических и экспериментальных данных (§ 42 и 56).

42. Прочность связей составных частей атома. Внешние (периферические) электроны сравнительно слабо связаны с ядром, так как они значительно от него удалены, и, кроме того, их притяжение к ядру экранировано прослойкой внутренних электронов. Для их удаления из атома (после чего последний превращается в положительный ион) нужна энергия порядка миллионных долей MeV. Отрывание этих электронов может быть достигнуто нагреванием (термоэлектронная эмиссия, лежащая в основе действия радиоламп), освещением (фотоэффект, § 25), химическими реакциями и т. д. Эти внешние электроны определяют валентность атома и большинство физических и химических свойств веществ. Лишь они затрагиваются при химических реакциях и при образовании молекул из атомов (см. также § 61).

Значительно труднее оторвать более близкие к ядру внутренние электроны, связанные с ним энергией порядка тысячных долей MeV. Это может быть достигнуто при действии рентгеновских лучей с большими фотонами или радиоактивного излучения из самих атомных ядер.

При всех перечисленных воздействиях атомное ядро остается нетронутым и атом не теряет свою индивидуальность. Для разрушения самих атомных ядер нужны энергии порядка единиц

и десятков MeV, доставляемые ударами быстро летящих α-частиц и других частиц или очень большими фотонами γ-лучей.

Эти энергетические различия находят простое квантово-механическое объяснение. Согласно соотношению неопределенности (§ 31), с уменьшением пространства, предоставленного движению частицы (неопределенность положения Δq), растет возможная скорость ее движения (неопределенность скорости Δu или момента $\Delta p = m\Delta u$, где m—масса частицы) и кинетическая энергия $^1/_2\, mu^2$, величина которой не должна превосходить величину энергии связи, так как иначе частица не могла бы длительно оставаться связанной. Произведение $\Delta q \cdot \Delta p$ не меньше постоянной h, и в ядре, где Δq не более 10^{-13} *см*, величина Δp не меньше $h/\Delta q = 10^{-27}/10^{-13} = 10^{-14}$. Так как масса частицы, входящей в состав ядра, равна 10^{-23} *г*, то ее скорость не менее $10^{-14}/10^{-23} = 10^9$ *см/сек* и энергия не менее $10^{-23} \cdot (10^9)^2$ *эрг* или 10 MeV. Для электрона в атоме с $m = 10^{-27}$ *г* и $\Delta q = 10^{-8}$ *см* такой же расчет дает 10^{-5} MeV. Конечно, эти расчеты дают оценку лишь порядка величин.

Если бы электроны находились внутри ядра ($\Delta q = 10^{-13}$ *см*), то с релятивистской поправкой (5), ввиду больших скоростей, их энергия связи должна была бы в 10^2 раз превосходить их собственную энергию mc^2. Это один из существенных доводов против гипотезы о внутриядерных электронах.

43. Камера Вильсона*. Большинство замечательных открытий в области атомного ядра связано с применением ***камеры Вильсона***



Рис. 10. Пути α-частиц в азоте.



Рис. 10а. Разрушение ядер азота.

(1911), позволяющей видеть и фотографировать пути электронов, атомных ядер и других заряженных частиц.

Принцип этого метода заключается в том, что, пролетая в атмосфере пересыщенного пара, примешанного к исследуемому газу, заряженная частица конденсирует на своем пути капельки жидкости, которые хорошо видны на темном фоне при интенсивном боковом освещении. Атмосфера пересыщенного пара создается быстрым расширением насыщенного пара, осуществляемым при помощи поршня. Это расширение охлаждает пар и создает пересыщение. Типичные фотографии путей частиц в камере Вильсона даны на рис. 10 и 10а.

* Н. Дас Гупта и С. Гош, Камера Вильсона и ее применения в физике, 1947.

Тяжелые частицы (протоны, α-частицы и др.) дают жирный прямой след из многих капель, а электроны—извилистую цепочку из редких капель.

Знак и величина заряда, а также энергия частиц могут быть определены по длине, кривизне и направлению их траектории в камере Вильсона, помещенной в магнитном поле. Это важное дополнение метода Вильсона, разработанное Д. В. Скобельцыным (1929), привело к открытию позитронов (§ 45).

§ 44. **Нейтроны.** При облучении бериллия α-лучами радия или полония Боте и Беккер (1930) обнаружили испускание новых «бериллиевых» лучей. Они не оставляют следа в камере Вильсона, но могут быть обнаружены по своему ионизующему действию или по соударению их с встречаемыми атомными ядрами, которые, в свою очередь, при полете ионизуют газы.

Сначала эти «бериллиевые» лучи отождествляли с очень коротковолновыми γ-лучами, но Чедвик (1932) доказал, что они образованы потоком новых частиц, не несущих заряда, с массой, близкой к массе протона. Эти частицы были им названы *нейтронами*.

Процесс выбивания нейтронов (n) α-частицами (He^{++}) из ядер бериллия можно изобразить так*:

$$_{4}Be^{9} + {}_{2}He^{4} = {}_{6}C^{12} + {}_{0}n^{1}$$

Нейтроны освобождаются также при бомбардировке ядер других элементов α-частицами (§ 46), равно как и при многих других ядерных реакциях, но от бериллия выход их наибольший (1 нейтрон на 2500 α-частиц). Обычно применяемым источником нейтронов служит тонкостенная стеклянная трубочка, наполненная опилками бериллия и радоном (эманация радия).

Интенсивный пучок нейтронов дает бомбардировка бериллия быстрыми ядрами дейтерия (дейтронами), получаемыми искусственным путем в циклотронах (§ 50):

$$_{4}Be^{9} + {}_{1}D^{2} = {}_{5}B^{10} + {}_{0}n^{1}$$

Для получения пучков нейтронов применяют также бомбардировку дейтерия (в виде тяжелой воды) дейтронами и другими частицами. Мощные пучки нейтронов дают урановые «штабели», в которых идет цепной процесс деления ядер (§ 60).

Масса нейтрона равна 1,00897 атомной единицы. Она немного больше массы протона (1,00813).

---

* Пояснение индексов в схемах ядерных реакций дано в § 13. Нейтрон имеет $Z=0$. Если для электрона и позитрона принять обозначения $_{-1}e^{0}$ и $_{+1}e^{0}$, то суммы индексов (верхних или нижних) справа и слева в уравнении ядерных реакций одинаковы (сохранение массы и сохранение электрического заряда).

Открытие нейтронов было одним из важнейших этапов современной науки. Оно объяснило строение атомных ядер, дало возможность осуществить многочисленные ядерные реакции и открыло пути к освобождению внутриядерной энергии.

45. Позитроны. Следующим замечательным открытием в области ядерной физики было открытие *позитронов*, или положительных электронов, сделанное Блеккетом и Оккиалини (1933). Они нашли в камере Вильсона, помещенной в магнитном поле, следы частиц из космических лучей (§ 52) с массой и зарядом электрона; однако в отличие от электрона этот заряд имеет положительный знак. Еще раньше эти частицы наблюдал Д. В. Скобельцын (1929), но они были тогда объяснены как обыкновенные электроны, проникающие в камеру Вильсона снизу и потому отклоняемые магнитным полем в сторону, противоположную электронам, проникающим в нее сверху.

Позитроны не могут длительно существовать в материальной среде. Встречаясь с электронами, они быстро соединяются с ними, образуя два фотона очень жестких α-лучей

$$e^{+} + e^{-} = 2h\nu$$

Этот процесс не совсем удачно был назван *аннигиляцией*. Обратный процесс «рождения» пары позитрон+электрон из фотонов можно наблюдать в камере Вильсона.

Позитроны излучаются многими искусственными радиоактивными элементами, получаемыми в результате ряда ядерных реакций (§ 48).

Открытие позитронов имеет огромное принципиальное значение. Раньше знали лишь один носитель элементарного положительного заряда—протон, с массой в 1840 раз больше массы носителя элементарного отрицательного заряда—электрона. Открытие позитрона устранило эту асимметрию.

Позитроны были предсказаны Дираком еще в 1927 г. как следствие из разработанной им релятивистской квантовой механики. Это одно из замечательных теоретических предвидений в истории физических наук.

46. Расщепление атомных ядер α-частицами. Как выше указывалось, для расщепления атомных ядер нужны энергии порядка MeV. Такими мощными источниками энергии могут служить α-частицы радиоактивного излучения. Например, α-частицы радия, скорость которых равна $1{,}5 \cdot 10^{9}$ *см/сек*, несут энергию в 4,88 MeV. Один грамм таких летящих α-частиц имел бы кинетическую энергию ста тысяч шестидюймовых артиллерийских снарядов.

В 1919 г. Резерфорд обнаружил, что при прохождении α-частиц сквозь слои азота атомные ядра последнего разрушаются: α-частицы выбивают из них протоны, которые можно обнару-

жить по дальности пробега. Это был первый опыт искусственного превращения элементов:

$$_7N^{14} + {}_2He^4 = {}_8O^{17} + {}_1H^1$$

Позже Резерфорд и Чедвик (1919—1921) разрушили этим путем ядра ряда других легких элементов. В некоторых случаях α-частицы выбивают из ядер не протоны, а нейтроны, как в рассмотренной в § 44 реакции с бериллием.

Разрушение атомных ядер происходит лишь при особо благоприятных столкновениях. Число последних равно 1 : 50 000 для азота и еще меньше для других элементов. Остальные α-частицы лишь отклоняются ядрами или проходят сквозь атомы без изменения своего пути (§ 39).

Некоторые реакции этого типа имеют положительный энергетический баланс; например, для реакции

$$_{13}Al^{27} + {}_2He^4 = {}_{14}Si^{30} + {}_1H^1$$

кинетическая энергия α-частицы до удара на 2,26 MeV меньше суммы кинетических энергий продуктов ($_{14}Si^{30}$ и протона), равной 7,14 MeV. Избыток энергии получается за счет освобождения части внутриядерной энергии. Использование последней этим путем, однако, бесперспективно из-за редкости удачных попаданий. В данном примере число их равно 1 : 125 000, т. е. выигрыш энергии равен лишь 2,26 MeV на 4,88·125 000 MeV, или 0,0004%. Примерно те же соотношения имеют место и в других ядерных реакциях с положительным энергетическим балансом.

47. Другие ядерные реакции. Не только α-частицы, но и другие достаточно быстрые частицы (нейтроны, протоны, дейтроны и др.), а также фотоны γ-лучей могут разрушать атомные ядра, вызывая разнообразные ядерные реакции, которых уже сейчас известно не менее 800.

Ограничимся лишь несколькими типичными примерами.

Быстрые протоны, искусственно ускоренные сильными электрическими полями, разбивают ядра лития с образованием α-частиц

$$_3Li^7 + {}_1H^1 = 2\,{}_2He^4$$

Эта историческая реакция была первым примером превращения элементов. Ее осуществили А. И. Лейпунский, А. К. Вальтер и К. Д. Синельников (1932) в Харькове и почти одновременно Кокрофт и Уолтон в Кембриджской лаборатории Резерфорда.

В некоторых случаях протоны отщепляют нейтроны или фотоны, например

$$_{13}Al^{27} + {}_1H^1 = {}_{14}Si^{28} + h\nu$$

Разнообразные реакции с отщеплением протонов, нейтронов или α-частиц дают быстрые дейтроны, например:

$$_7N^{14} + {}_1D^2 = {}_7N^{15} + {}_1H^1$$

$$_6C^{13} + {}_1D^2 = {}_7N^{14} + {}_0n^1$$

$$_3Li^6 + {}_1D^2 = 2\,{}_2He^4$$

В ряде случаев ядра разрушаются фотонами γ-лучей или космических лучей, например

$$_3Li^7 + h\nu = {}_3Li^6 + {}_0n^1$$

Особенно разнообразны реакции с нейтронами, приводящие к выбрасыванию протонов, α-частиц или фотонов, например:

$$_{12}Mg^{24} + {}_0n^1 = {}_{11}Na^{24} + {}_1H^1$$

$$_8O^{16} + {}_0n^1 = {}_6C^{13} + {}_2He^4$$

$$_1H^1 + {}_0n^1 = {}_1D^2 + h\nu$$

и к образованию искусственных радиоактивных элементов (§ 48).

Большинство ядерных реакций обратимо, т. е. может быть осуществлено также и в обратном направлении.

48. Искусственная радиоактивность. Не всегда в результате описанных выше ядерных реакций возникают стабильные продукты. Известно большое число ядерных реакций, при которых продуктами являются неустойчивые ядра, испытывающие через некоторое время дальнейший самопроизвольный распад, подобный радиоактивному распаду. Это явление впервые наблюдали И. Кюри и Жолио (1934) при облучении бора, алюминия или магния α-лучами радия. Это облучение сопровождается излучением нейтронов, образующихся в результате соответствующих ядерных реакций. После прекращения облучения препарат продолжал испускать позитроны с довольно быстро убывающей интенсивностью (периоды полураспада в несколько минут). Таким образом, продуктами облучения α-частицами оказались в этих примерах новые радиоактивные вещества, испускающие, однако, в отличие от природных радиоактивных элементов, позитроны.

Для примера рассмотрим подробнее облучение бора α-частицами.

При этом идет ядерная реакция

$$_5B^{10} + {}_2He^4 = {}_7N^{13} + {}_0n^1$$

Продукт реакции с порядковым номером 7 должен быть изотопом азота, но из стабильных изотопов последнего известны лишь $_7N^{14}$ и $_7N^{15}$, так что изотоп $_7N^{13}$ не принадлежит к числу стабильных. Через короткое время он испытывает самопроизвольное дальнейшее превращение

$$_7N^{13} = {}_6C^{13} + {}_1e^0$$

с образованием стабильного тяжелого изотопа углерода и испусканием позитрона.

Доказательство промежуточного образования радиоактивного изотопа азота $_7N^{13}$ было получено химическим путем. Облучению подвергали нитрид бора BN, из которого затем азот извлекался в виде NH_3 обработкой щелочью. Так как изотопы обычными путями неразделимы, то с обыкновенным азотом в виде $N^{14}H_3$ уходил также его изотоп N^{13} в виде $N^{13}H_3$, сообщая выделяющемуся аммиаку радиоактивность с периодом полураспада 9,9 мин. Аналогичными химическими методами было доказано промежуточное образование радиоактивного изотопа фосфора P^{30} при облучении алюминия α-частицами и радиоактивного изотопа кремния Si^{27} при таком же облучении магния.

Вслед за этим Ферми с сотрудниками (1934) нашли, что почти все элементы, после облучения нейтронами, обнаруживают радиоактивность с испусканием β-лучей (отрицательные электроны). Например, из алюминия образуется радиоактивный изотоп натрия, который с периодом полураспада 14,8 часа распадается дальше до стабильного магния:

$$_{13}Al^{27} + {}_0n^1 = {}_{11}Na^{24} + {}_2He^4$$

$$_{11}Na^{24} = {}_{12}Mg^{24} + {}_{-1}e^0$$

Алюминий и магний, осажденные из раствора облученного препарата, не были радиоактивными, но, прибавив к этому раствору соль натрия и осадив последнюю, можно было получить всю радиоактивность в осадке.

Замечательное открытие И. Кюри и Жолио было подвергнуто в течение нескольких лет детальному изучению. Сейчас достоверно известно не менее 400 радиоактивных изотопов почти всех элементов с электронной или позитронной радиоактивностью, периоды полураспада которых лежат в пределах от долей секунды до нескольких месяцев. К их образованию ведет не менее 800 уже известных ядерных реакций, вызываемых облучением не только α-частицами и нейтронами, но также протонами, дейтронами и γ-лучами.

Как и при других ядерных реакциях, выход искусственных радиоактивных элементов невелик, однако можно получить очень активные препараты при облучении мощными пучками нейтронов

или других частиц, получаемыми в циклотронах (см. ниже). Активность таких препаратов эквивалентна активности килограммов радия. Они получают все возрастающее применение в медицине, где иногда имеют перед радием ряд преимуществ.

Искусственные радиоактивные элеметы получили также широкое применение в качестве изотопных индикаторов («меченые атомы», § 21) для изучения механизма многих химических и биохимических процессов.

Применение природных радиоактивных элементов в качестве изотопных индикаторов впервые предложили Панет и Хевеши (1913). Например, примешивая к свинцу его радиоактивный изотоп RaD, можно было путем радиоактивных измерений найти растворимости $PbCrO_4$ и других очень трудно растворимых солей свинца, скорость самодиффузии свинца в свинце, распределение свинца между разными органами тела при свинцовом отравлении и т. д.

Если ограничиваться природными радиоактивными веществами, то этот метод пригоден лишь для соединений последних элементов в периодической системе. Наоборот, искусственные радиоактивные элементы позволили его распространить почти на все элементы и их соединения. В СССР следует отметить применение радиогалоидов в ряде работ С. З. Рогинского по изучению механизма реакций галоидирования и др., применение радиоплатины и радиоиридия А. А. Гринбергом для изучения строения комплексных соединений этих элементов, а также ряд работ В. Г. Хлопина с сотрудниками по изучению распределения веществ между раствором и кристаллической фазой.

Метод радиоактивных индикаторов получил исключительно важные применения в биохимии для изучения миграции и превращений элементов в живых организмах (применение радиоактивных изотопов водорода, фосфора, углерода, железа, натрия, калия, иода и пр. в недавних работах Хевеши, Рубена, Я. О. Парнаса и др.*).

Применение искусственной радиоактивности в медицине, помимо выгодности по сравнению с крайне дорогим радием, открывает новые пути: возможность точной дозировки силы и продолжительности действия путем подбора соответствующего радиоактивного элемента и его концентрации, а также возможность локализации его в данном органе, пользуясь избирательным поглощением некоторых элементов некоторыми частями тела (например железа—кровью, иода—щитовидной железой и др.). Следует, впрочем, отметить, что этим путем нельзя заменить действия α-лучей природных радиоактивных элементов.

49. Энергетические балансы ядерных реакций. При ядерной реакции

$$_7N^{14} + {}_1D^2 = {}_6C^{12} + {}_2He^4$$

освобождается 13,40 MeV внутриядерной энергии, что можно вычислить из наблюдаемых в камере Вильсона углов и дальностей пробега частиц до и после реакции. Согласно (4) и § 5 этому отвечает потеря массы в 13,40/931,5= =0,01438 атомной единицы. Из табл. 1 (стр. 29), где даны точные атомные веса, определенные масс-спектрографическим методом, находим

$$N^{14} + D^2 = 16,02223 \quad \text{и} \quad C^{12} + He^4 = 16,00788$$

Разность 0,01435 находится в прекрасном согласии с величиной, полученной из энергетического баланса. Обратно, из энергетического баланса и всех атом-

* См. Г. М. Франк, Успехи физических наук 25, 179 (1941).

ных весов, кроме одного неизвестного, последний может быть определен с точностью, не уступающей лучшим масс-спектрографическим измерениям. Этим путем были найдены атомные веса нейтрона и ряда изотопов, содержание которых недостаточно для прямых масс-спектрографических измерений.

Согласие энергетических балансов ядерных реакций с разностями атомных весов служит прекрасной экспериментальной проверкой закона сохранения энергии и соотношения (3) Эйнштейна, следовательно, также и уравнения (6).

50. Циклотроны. Сравнительно слабые пучки α-частиц или нейтронов, источниками которых служат радиоактивные препараты природного происхождения, не могут удовлетворить потребности современных исследований в области атомного ядра. Поэтому были построены разнообразные разрядные трубки, питаемые высоковольтными генераторами, для получения искусственным путем мощных пучков очень быстро летящих протонов, дейтронов, α-частиц и нейтронов. Прежние громоздкие и дорогие приборы сейчас всюду заменяются более компактными и мощными *циклотронами* Лоуренса (1932), в которых заряженные частицы получают постепенно нужную скорость, двигаясь по спиральным траекториям и многократно пробегая при этом сквозь ускоряющее поле.

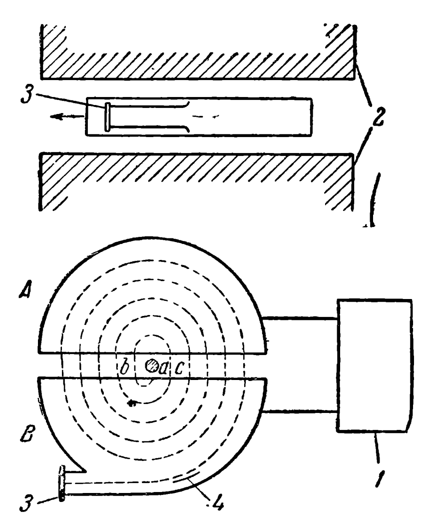


Рис. 11. Схема циклотрона.

Схема циклотрона изображена на рис. 11. Плоская дискообразная металлическая коробка *AB* разрезана на два сегмента, соединенные с полюсами генератора *1* переменного тока умеренно высокого напряжения, и помещена между полюсами большого электромагнита *2*. Пучок ионов, создаваемый в *a*, втягивается в отрицательно заряженный сегмент *B* и описывает в нем под влиянием магнитного поля круговую траекторию *ab*. Когда ион подходит к выходу из сегмента *B*, знаки зарядов изменяются, ион втягивается в сегмент *A*, заряженный теперь отрицательно, и описывает круговую траекторию *bc*. Между обоими сегментами ион пробегает ускоряющее электрическое поле, получая в нем добавочную скорость. После нескольких сот оборотов, каждый из которых сообщает иону добавочную скорость, ионный пучок выводится из прибора через окошко *3*, в которое его направляет дополнительное электрическое поле *4*. Все траектории, независимо от их радиусов, пробегаются ионом за одинаковое время, так что нетрудно синхронизовать перемену тока с моментами выхода ионов из сегментов.

Большие циклотроны дают мощный поток заряженных частиц с энергией в десятки и даже сотни мегаэлектронвольт, эквивалентный излучению килограммов радия. Для получения пучка нейтронов пользуются реакциями, упомянутыми в § 44, например направляют на бериллий пучок дейтронов из циклотрона, питаемого тяжелой водой.

51. Счетчик Гейгера. Другой прибор, необходимый для современных работ в области атомного ядра и радиоактивности, это *счетчик Гейгера*, позволяющий непосредственно подсчитывать и регистрировать число заряженных частиц. Схема его изображена на рис. 12. Это металлическая нить (или острие),

помещенная в изолированном от нее металлическом цилиндре. Между нитью и цилиндром создается разность потенциалов в сотни или тысячи вольт. Попадая в цилиндр, каждая заряженная частица ионизует в нем газ. Полученные ионы устремляются к нити, вызывая на своем пути дополнительную ионизацию газа. Поэтому до нити доходит уже много ионов, вызывающих зарядный импульс, который регистрируется электрометром или же замыкает через ламповый усилитель реле, приводящее в действие механический счетчик.

Этот простой прибор регистрирует не только каждую попадающую в него тяжелую частицу, но и каждый электрон или фотон, которые также ионизуют газы.

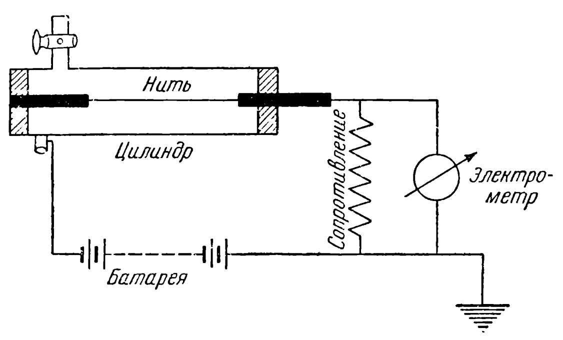


Рис. 12. Счетчик Гейгера

52. Космические лучи и мезоны. Земная атмосфера непрерывно пронизывается излучением, проникающим в нее из межзвездного пространства. Это *космическое излучение* служит причиной значительной ионизации атмосферы. Неземное происхождение космических лучей было убедительно доказано рядом способов. Наблюдения на воздушных шарах показали, что до высоты в 2 *км* интенсивность космического излучения падает, но в более высоких слоях она сильно возрастает, чего не могло бы быть, если бы эти лучи имели источником радиоактивные вещества земли, как предполагали вначале. С другой стороны, измерения в глубоких озерах и шахтах обнаружили, что интенсивность излучения сильно падает с глубиной, т. е. с толщиной слоя воды или земли над прибором. Наконец, применяя два поставленных один над другим счетчика Гейгера, регистрирующие лишь частицы, пронизывающие оба счетчика, можно показать, что частицы космического излучения попадают на поверхность земли сверху.

В изучении космических лучей исключительно велика роль советских ученых А. И. Алиханова, Л. В. Мысовского, Д. В. Скобельцына, А. П. Жданова и ряда других. Выполненные при их участии наблюдения, включая стратосферные полеты и систематическую работу высокогорных экспедиций и станций, дали важнейшие сведения о природе и свойствах космических лучей.

Первичные космические лучи, входящие в земную атмосферу, испытывают при прохождении через нее большие изменения вследствие ядерных процессов, вызванных взаимодействием этих лучей с атомными ядрами атмосферных газов. Как на поверхности земли, так и в доступных слоях стратосфер, космические лучи вследст-

вие таких процессов сильно изменены. Только об этом вторичном излучении сейчас имеются достаточные ясные сведения. О происхождении и составе первичных лучей достоверных знаний еще не имеется несмотря на многочисленные опытные и теоретические исследования. Несомненно лишь то, что они состоят не из фотонов, как раньше думали, а из электрически заряженных частиц, так как экспедиции в разных странах обнаружили такое распределение интенсивности космического излучения по широтам, которое соответствует отклонению заряженных частиц магнитным полем земли. Частицы космических лучей несут огромную энергию, порядка 100 MeV и выше; благодаря этому излучение обладает чрезвычайно большой проницающей способностью; для уменьшения его интенсивности вдвое нужен слой воды в 3 *м* толщины, а на глубине 230 *м* остается еще $^1/_{700}$ первоначальной интенсивности.

Вторичные лучи, достигающие земной поверхности или нижних слоев атмосферы, состоят из двух компонент: жесткой с очень большой проницающей способностью и мягкой—с значительно меньшей проницающей способностью. Жесткая компонента состоит из нового рода элементарных частиц, открытых в 1936 г. и названных *мезонами* (или *мезотронами*, тяжелыми электронами)*. Мезон имеет в точности заряд электрона (положительный или отрицательный), но масса его приблизительно в 200 раз больше массы электрона и приблизительно в 10 раз меньше массы протона; поэтому мезоны иногда называют полутяжелыми частицами. Мезоны образуются уже в земной атмосфере при прохождении через нее космических лучей. Они мало стойки, и прежде чем достигнуть поверхности земли, бóльшая часть их в результате различных ядерных реакций превращается в электроны, позитроны и фотоны, образующие мягкую компоненту вторичных космических лучей. А. И. Алиханов и А. И. Алиханян (1944) обнаружили в мягкой компоненте присутствие частиц с высокой энергией порядка 100—150 MeV (вероятно, протонов), образующих третью компоненту космических лучей. Ими же в 1947 г. был открыт в космических лучах новый вид частиц, названных *варитронами*, с разными массами, от 200 до 20 000 раз больше массы электрона. Это открытие кладет начало новому, важному этапу в учении об атомном ядре.

Образование мезонов из фотонов, электронов и позитронов происходит лишь при взаимодействии с атомными ядрами в результате следующих реакций:

$$h\nu = m^+ + m^-$$

$$e^- = m^+ + m^- + e^- \text{ (с меньшей энергией)}$$

$$e^+ = m^+ + m^- + e^+ \text{ (с меньшей энергией)}$$

Через m обозначен положительный или отрицательный мезон. Как видно из этих схем, оба образуются в равных количествах. Частица, образующая

* Мезон, сборник под ред. И. Е. Тамма, 1947.

мезон, должна иметь энергию не менее 100 MeV, так как эту величину имеет энергия мезона, как легко найти, подставляя в (3) его массу. Ни одна воспроизводимая в лабораторных условиях ядерная реакция (кроме деления ядер) до сих пор не могла дать или концентрировать в одной частице такую энергию, чем и объясняется отсутствие мезонов в процессах, не связанных с космическими лучами.

Мезоны мало стойки. В среднем через 10^{-6} сек. они самопроизвольно распадаются на электроны (или позитроны) и нейтрино η (§ 55):

$$m^- = e^- + \eta$$
$$m^+ = e^+ + \eta$$

Этот распад объясняет то, что до поверхности земли космическое излучение доходит, главным образом, в виде мягкой компоненты из электронов и позитронов, а количество в них жесткой компоненты из мезонов сравнительно невелико.

Образующиеся при распаде мезона электроны и позитроны имеют очень большую энергию (порядка 100 MeV) и благодаря этому служат источником дальнейших вторичных реакций, ведущих к их размножению:

$$e^- = (e^+ + e^-) + e^- \text{ (с меньшей энергией)}$$
$$e^+ = (e^+ + e^-) + e^+ \text{ (с меньшей энергией)}$$

Образующиеся при этом вторичные электроны и позитроны несут еще достаточно энергии для повторения таких процессов, которые прекращаются лишь после того, как энергия этих частиц падает примерно до 2 MeV, а до этого могут быть пройдены сотни превращений, ведущих к каскадному нарастанию количества электронов и позитронов в излучении («ливни» частиц, дающие характерную картину в камере Вильсона)*.

53. Теория атомного ядра. Атомное ядро представляет собой очень прочный конгломерат из протонов и нейтронов, связанных между собой мощными силами притяжения. Эти силы имеют особую, специфическую природу, так как классическая физика предвидит лишь отталкивание между одноименно заряженными протонами и не может объяснить ни их взаимного притяжения, ни притяжения между протонами и нейтральными нейтронами. Основная и еще неразрешенная проблема теории атомного ядра заключается в выяснении природы этих сил.

Опыты по рассеянию нейтронов и протонов атомными ядрами подтверждают, что на малых расстояниях, порядка ядерных (10^{-13} *см*), возникают сильные притяжения протонов к протонам, нейтронов к нейтронам и протонов к нейтронам.

Эти силы, подобно валентным химическим силам, обладают свойством насыщаемости, т. е. они действуют лишь между парой соседних частиц, а не между частицей и всеми остальными частицами в ядре. Подтверждение этому можно найти в двух фактах. Во-первых, каждая частица увеличивает объем ядра на одну и ту же величину, так что радиусы ядер (от $2 \cdot 10^{-13}$ *см* для α-частицы

* Некоторые ливни имеют столь большую суммарную энергию частиц, что их образование следует приписать присутствию в первичных космических лучах частиц с колоссальной энергией до 10^{11} MeV, о происхождении которых ничего еще нельзя сказать.

до $9 \cdot 10^{-13}$ *см* для урана) приблизительно пропорциональны $A^{1/3}$, где *A*—массовое число (сумма чисел протонов и нейтронов в ядре). Во-вторых, каждая частица вносит в ядро одну и ту же энергию связи 8,5 MeV. Действительно, дефект массы (характеризующий сумму энергий связи в ядре, § 49), деленный на число частиц *A*, остается постоянным и равным указанной величине от $Z=8$ (кислород) до $Z=80$ (ртуть). Если бы частица взаимодействовала не только с одним из ближайших соседей, но и со всеми частицами ядра, то ни увеличение объема, ни увеличение энергии связи ядра с каждой частицей не могли бы быть независимыми от состава ядра*.

Наряду с притяжением обоих сортов частиц друг к другу в ядре имеет место обыкновенное электростатическое отталкивание между протонами. В отличие от притяжения эти силы отталкивания медленно убывают с расстоянием (они обратно пропорциональны квадрату расстояния по закону Кулона) и не насыщают друг друга. Все протоны ядра взаимодействуют друг с другом, и это взаимодействие растет с общим числом протонов, т. е. с атомным весом. У ртути оно уже достигает $^1/_3$ от энергии связи, а у более тяжелых ядер доля энергии отталкивания еще больше, что может объяснить неустойчивость ядер с $Z>81$ (их радиоактивные свойства).

По господствующим сейчас представлениям протон (p) и нейтрон (n) представляют собой две независимые элементарные частицы, которые, однако, могут друг в друга превращаться, рождая при этом позитрон (или электрон) и нейтрино (η), о котором будет подробно сказано в § 55. Эти процессы можно изобразить схемами:

$$\left.\begin{aligned} p &= n + e^+ + \eta \\ n &= p + e^- + \eta \end{aligned}\right\} \qquad (23)$$

Эти превращения не следует толковать так, что протон состоит из нейтрона и позитрона, а нейтрон—из протона и электрона. Ряд данных говорит в пользу гипотезы, выдвинутой Юкава (1936), согласно которой эти схемы представляют собой конечный результат двух стадий: сначала образуется положительный или отрицательный мезон (§ 52), который быстро распадается на позитрон или электрон и нейтрино:

$$\left.\begin{aligned} p &= n + m^+ \qquad m^+ = e^+ + \eta \\ n &= p + m^- \qquad m^- = e^- + \eta \end{aligned}\right\} \qquad (24)$$

Схемы (23) или (24) проливают некоторый свет на сложный и все еще неясный вопрос о природе ядерных сил. В § 176 будет показано, что квантовая механика объясняет прочную связь протона с атомом водорода в ионе H_2^+ особыми силами неполярной связи, возникающими при колебании электрона между обоими протонами, т. е. процессом $H \rightleftarrows p + e^-$ (обменные силы). Подобно этому схемы (23) и (24) ведут к появлению сил связи n—p, которые, однако, иного типа, чем силы между протоном и атомом, и вызваны обменом мезона между протоном и нейтроном.

---

* Если бы все частицы в ядре существенно взаимодействовали друг с другом, то дефект массы был бы пропорциональным не числу частиц *A*, но числу связей $\frac{1}{2}A(A-1)$.

Объяснение связи p—p и n—n еще более затруднительно, и вообще дальнейшие подробности о природе ядерных сил еще преждевременно вводить в элементарное изложение.

Следует отметить тот интересный факт, что у лёгких элементов атомный вес близок к удвоенному порядковому номеру, т. е. $A/Z=2$, а у тяжелых это отношение растет до 2,6, что наглядно видно из рис. 13, где $A—Z$ нанесены в функции от Z. Все атомные ядра, включая изотопы, лежат в заштрихованной области, а пунктирные прямые отвечают границам $A/Z=2$ и $A/Z=3$.

Так как число протонов в ядре равно Z, а число нейтронов равно $A—Z$, то $A/Z=2$ отвечает равному числу протонов и нейтронов в ядре, которому отвечает наибольшее возможное для данного A число n—p-связей, особенно прочных, судя по α-частицам, образованным из 2n+2p с огромным дефектом массы. По мере роста A растет число протонов; это, как указывалось выше, уменьшает энергию связи (взаимные отталкивания протонов). Поэтому при больших A более стабильны ядра с меньшим числом протонов, т. е. такие, у которых $Z<A—Z$ или $A/Z>2$.

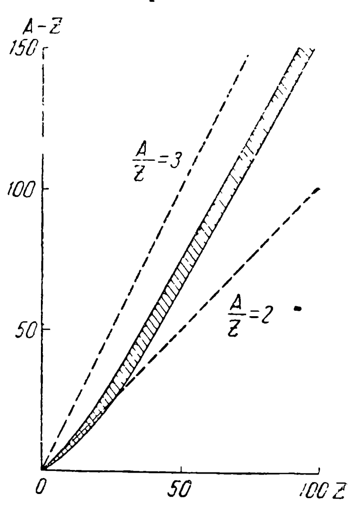


Рис. 13. Соотношение между числами протонов (Z) и нейтронов ($A—Z$) в ядрах.

При рассмотрении свойств атомных ядер большую пользу приносит аналогия с каплей жидкости, состоящей из небольшого количества заряженных частиц (Я. И. Френкель и др.). Распадению такой капли препятствует поверхностное натяжение, вызванное взаимным притяжением частиц жидкости, преобладающим над электростатическим отталкиванием их зарядов. По мере роста капли ее устойчивость уменьшается, так как силы отталкивания растут пропорционально числу частиц, т. е. объему, а силы поверхностного натяжения растут более медленно—пропорционально поверхности. Формально то же происходит с атомным ядром при увеличении его размеров: отталкивания p—p начинают преобладать над притяжениями p—p и n—p. Отщепление частиц от ядра можно уподобить испарению молекул с поверхности капли, а захват частиц ядром—конденсации молекул на капле. Эта модель, конечно, не объясняет природу ядерных сил, но она облегчает рассмотрение вызываемых ими явлений.

54. Теория радиоактивного α-распада. Выбрасывание α-частиц ядрами при радиоактивном распаде не может служить достаточным доводом в пользу того, что α-частицы находятся в ядрах в готовом виде в качестве их составных частей. Наоборот, ряд данных говорит за то, что α-частицы образуются лишь в момент самого распада из двух протонов и двух нейтронов, покидающих ядро.

При изучении α-распада мы встречаемся с очень интересным парадоксом, необъяснимым в свете представлений классической физики, но легко объяснимым с помощью квантовой механики. Парадокс этот заключается в том, что энергия α-частицы, вылетающей из ядра, меньше той энергии, которая нужна для преодо-

ления ее связи с ядром, так что по представлениям классической физики α-частица не могла бы покинуть ядро. Например, ядро α-радиоактивного элемента UI с $Z=92$ имеет заряд $92e$, и по закону Кулона энергия отталкивания от него α-частицы с зарядом $2e$ равна $92e \cdot 2e/r$, где r—расстояние. При $r=3 \cdot 10^{-12}$ *см* (на этом расстоянии закон Кулона еще применим, см. § 40) это дает энергию $14 \cdot 10^{-6}$ *эрг*, или 9,0 MeV. В ядре до распада энергия связи вылетающей α-частицы должна была бы быть не меньше этой величины. Между тем вылетающая частица несет кинетическую энергию всего лишь в 4,6 MeV (скорость $1,4 \cdot 10^9$ *см/сек*).

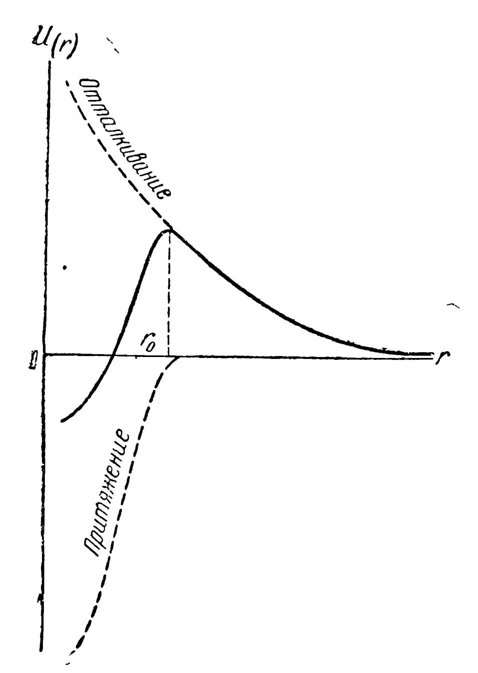


Рис. 14. Потенциальный барьер атомного ядра.

Противоречие разрешается тем, что, как доказывает квантовая механика, возможно проскакивание частицы через зону притяжения (потенциальный барьер) даже в том случае, если энергия ее меньше энергии связи. Такое проскакивание имеет конечную, сравнительно небольшую вероятность; оно происходит редко, и это объясняет относительно медленное течение радиоактивного распада.

Рассмотрим более подробно это принципиально важное явление. Рис. 14 дает схематическое представление о силах, действующих на положительно заряженную частицу в ядре и по соседству с ним. На нем изображены кривые потенциалов $U(r)$ сил притяжения и отталкивания в функции от расстояния r между частицей и центром ядра (пунктирные кривые). Если нормировать потенциалы, как на рисунке, т. е. принять $U(\infty)=0$, то $U(r)$ совпадает с работой удаления частицы от расстояния r до бесконечности. Подъем потенциальной кривой с расстоянием отвечает притяжению, а падение ее—отталкиванию. Кривая отталкивания падает менее круто, чем поднимается кривая притяжения, так как кулоновские силы отталкивания изменяются обратно пропорционально r^2, а ядерные силы притяжения уменьшаются значительно быстрее и уже при небольших r практически равны нулю.

Результирующий потенциал обеих сил изображен на рисунке суммарной сплошной кривой с горбом. Место r_0 этого горба можно считать границей атома, так как справа от него положительная частица отталкивается от ядра, а слева она втягивается в него и остается с ним прочно связанной. Образно говорят, что частица лежит в *потенциальной яме* ядра и окружена *потенциальным барьером*. Проще всего представить себе частицу в виде шарика, катя-

щегося по потенциальной кривой. Справа от горба частица будет катиться к $r \to \infty$, а слева она будет скатываться в потенциальную яму.

В рассмотренном выше примере высота потенциального барьера не меньше 9 MeV, и по классическим представлениям частица может перескочить через него, лишь если она имеет эту энергию. Согласно квантово-механическим представлениям частица может «просочиться» сквозь потенциальный барьер, даже если ее энергия недостаточна для того, чтобы перекатиться через него. Образно это можно представить в виде туннеля, прорытого сквозь потенциальный барьер (рис. 15), откуда это явление получило название *туннельного эффекта*.

Вероятность просачивания сквозь барьер быстро уменьшается с увеличением высоты и ширины барьера и с увеличением массы частицы. Наоборот, она увеличивается с увеличением высоты уровня bb', т. е. с уменьшением разности энергетических уровней между вершиной барьера и частицей в потенциальной яме ядра.

Таким образом, чем больше энергия α-частицы, тем более вероятен ее вылет из ядра. Иными словами, чем больше скорость или дальность пробега R, тем меньше продолжительность жизни, или период полураспада τ радиоактивного элемента. Количественный результат квантово-механических расчетов практически совпадает с ранее известной формулой Гейгера-Неттола

$$\lg \tau = A - B \lg R$$

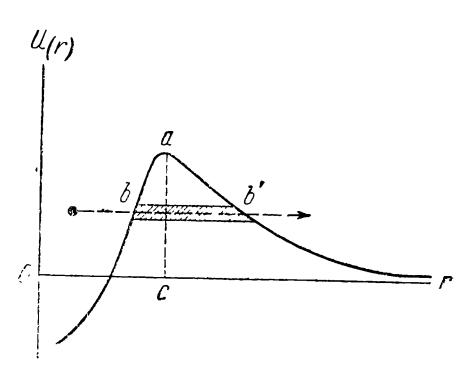


Рис. 15. Туннельный эффект.

где A и B—константы.

При внедрении α-частицы в ядро туннельный эффект играет ту же роль: она может в него войти и в том случае, если ее энергия меньше высоты потенциального барьера вокруг ядра.

Полезно подчеркнуть, что туннельный эффект, конечно, не противоречит закону сохранения энергии: энергия α-частицы в точках b и b' одинакова независимо от способа прохождения пути—через туннель или через вершину барьера.

Не входя в детали квантово-механического расчета, ограничимся его конечным результатом:

$$\ln g = -\frac{2\pi l}{h} \sqrt{2m(U-E)} \qquad (25)$$

где g—вероятность просачивания через барьер частицы с массой m и энергией E (расстояние от c до bb' на рисунке), если барьер имеет высоту $U = ac$ и ширину $l = bb'$.

Рассмотрим два примера.

Пуля весом 1 *г* летит со скоростью 400 *м/сек*. Ее энергия $E = 8 \cdot 10^3$ *эрг*. Пусть высота барьера равна $2E$ и ширина 0,1 *см*. Тогда $\ln g = -4 \cdot 10^{30}$, т. е. g практически равна нулю: нужно $10^{10^{30}}$ ударов о барьер для того, чтобы она через него просочилась. Как и всегда, для достаточно больших частиц и малых энергий остаются справедливыми классические представления, и квантово-механические явления не играют роли.

Иное будет с α-частицей массы $6{,}6 \cdot 10^{-24}$ *г*, имеющей скорость от 1,4 до $2 \cdot 10^9$ *см/сек*. Если высота барьера равна $25 \cdot 10^{-6}$ *эрг* и его ширина 3—$6 \cdot 10^{-12}$ *см*, то $\ln g$ равен от —16 до —39. Радиус ядра равен 10^{-12} *см* и, колеблясь в ядре со скоростью $1{,}4 \cdot 10^9$ *см/сек*, α-частица будет ударяться о барьер 10^{21} раз

в секунду. Умножив это число на g, мы получим среднюю продолжительность жизни α-радиоактивного атома между 10^{18} сек. (10^{10} лет) и 10^{-5} сек. в согласии с опытными данными для разных радиоактивных элементов (§ 37).

55. Теория радиоактивного β-распада и нейтрино. Природные радиоактивные элементы испускают при β-распаде электроны, но среди искусственно получаемых радиоактивных изотопов разных элементов встречается ряд таких, которые испускают позитроны при β-распаде. Ни электроны, ни позитроны не входят в состав атомных ядер; те и другие образуются при превращении нейтронов в протоны и обратно согласно схемам (23) или (24).

При β-распаде электроны и позитроны испускаются с различными скоростями, ограниченными, однако, верхним пределом, определенным для каждого сорта атомных ядер. Истолкование этого наблюдения натолкнулось на значительные трудности, так как до распада все ядра имели одинаковую энергию E_1, после распада—одинаковую энергию E_2, и все вылетающие электроны (или позитроны) должны были бы иметь одну и ту же кинетическую энергию $E_1—E_2$ и, следовательно, одну и ту же скорость. Это противоречие натолкнуло ряд ученых на слишком поспешный и необоснованный вывод о несоблюдении закона сохранения энергии при ядерных процессах. Такой вывод, помимо полной принципиальной его несостоятельности, опровергается опытными данными, например строгим соответствием энергетических балансов ядерных реакций с законом сохранения энергии (§ 49).

Объяснение кажущегося несоответствия между разными скоростями β-электронов и законом сохранения энергии дал Паули (1931), предположивший, что одновременно с электроном или позитроном при β-распаде из ядер вылетает также новая элементарная частица *нейтрино*, о которой уже упоминалось в § 53. Учитывая при β-распаде лишь энергию вылетающих β-частиц, мы получаем неполный энергетический баланс, так как часть энергии уносит нейтрино. Это объясняет кажущееся нарушение закона сохранения энергии. Нейтрино имеет очень малую массу и мало поглощается средой, в которой он летит. Поэтому его до сих пор не удалось непосредственно обнаружить: ионизующее действие этой частицы слишком мало, а на этом действии основаны почти все современные методы ядерной физики.

Гипотеза о нейтрино нужна не только для устранения рассмотренного противоречия. Она была применена Ферми (1934) для создания согласной с опытом количественной теории β-распада и подкрепляется данными, излагаемыми в следующем параграфе. Сейчас эту гипотезу можно считать почти достоверной.

56. Ядерный спин. Орто- и параводород. Согласно квантовой механике всякая элементарная частица (протон, нейтрон, электрон, позитрон, нейтрино) обладает моментом вращения вокруг собственной оси, равным половине от

$h/2\pi$. Более кратко говорят, что частица имеет *спин*, равный $\pm 1/2$, знак которого определяет направление вращения. К спину электрона, весьма важному для объяснения строения и спектров атомов, мы вернемся в § 70. Спин сложного ядра равен алгебраической сумме спинов всех образующих его частиц. Поэтому очевидно, что при четном массовом числе A (сумма протонов и нейтронов в ядре) результирующий спин ядра должен быть целым числом (или нулем), а при нечетном A он должен быть полуцелым числом.

Спин ядра создает небольшой магнитный момент, влияющий на движения электронов вокруг ядра. Это служит причиной расщепления линий в спектрах атомов (*сверхтонкая структура*) и характерного чередования интенсивностей во вращательных спектрах молекул. По этим признакам могут быть найдены величины ядерных спинов. В согласии со сказанным ядро азота $_7N^{14}$ имеет целочисленный спин, так как оно состоит из четного числа частиц (7 протонов и 7 нейтронов). Это подтверждается опытом. Раньше считали, что ядра построены из протонов и электронов; тогда $_7N^{14}$ состоял бы из 14 протонов и 7 электронов, т. е. имел бы нечетное число элементарных частиц и полуцелый спин в противоречии с опытными данными. Такое противоречие, возникающее и для некоторых других ядер, служит одним из убедительных доводов против гипотезы о строении ядер из протонов и электронов.

Спин не может исчезнуть или заново возникнуть. Поэтому, если сумма спинов всех участников ядерной реакции была целым числом, то она таким числом остается и после реакции; если она была полуцелым числом, то она остается полуцелым числом. Схемы (23) протон-нейтроновых превращений удовлетворяют этому правилу, но оно было бы нарушено без участия нейтрино в этих реакциях*. Это один из дополнительных доводов в пользу существования нейтрино.

В молекуле водорода оба ядра могут иметь спины либо одного и того же направления, либо противоположно направленные. Этому должны отвечать две модификации: ортоводород (o-H_2) и параводород (p-H_2) с несколько различными физическими и химическими свойствами. В частности, они должны отличаться теплопроводностью, чем воспользовались Гартек и Бонгефер (1929), подтвердившие предсказанное квантовой механикой существование обеих модификаций и разработавшие способ определения их пропорции в смеси. При высоких температурах пропорция p-H_2 : o-H_2 стремится в водороде к пределу 1:3, а при очень низких температурах водород почти целиком состоит из чистого параводорода. Однако превращение $p\text{-}H_2 \rightleftarrows o\text{-}H_2$ идет крайне медленно. Оно легко может быть осуществлено в присутствии катализаторов, которые, адсорбируя водород, расщепляют его на атомы. При десорбции последние комбинируются в молекулы H_2, причем пропорция образующихся o-H_2 и p-H_2 отвечает равновесию при данной температуре.

Дейтерий и другие элементы также образуют пара- и орто-модификации, но кроме водорода лишь у дейтерия различия в их свойствах достаточны для их раздельного получения и изучения**.

57. Теория искусственного расщепления атомных ядер. При обстреле атомных ядер протонами, дейтронами, α-частицами или нейтронами вероятность попадания этих частиц в ядро и расщепления последнего очень мала. Во-первых, ядро занимает лишь ничтожную часть площади, подвергаемой обстрелу (10^{-25} *см*^{2} в атоме, площадь сечения которого равна 10^{-15}—10^{-16} *см*^{2}).

* Мезон имеет спин 1, так что схемы (24) также удовлетворяют этому правилу.

** Орто- и параводород и дейтерий подробно рассмотрены в книге: А. Фаркас, Ортоводород, параводород и тяжелый водород, 1936

Вероятность попадания в ядро равна примерно вероятности попадания в мишень размером с монету при обстреле большого города. Во-вторых, положительно заряженная частица отклоняется положительным полем ядра, что уменьшает вероятность встречи и требует, кроме того, преодоления потенциального барьера для внедрения частицы в ядро.

В результате число удачных попаданий обычно равно $1:10^{-5}$ — $1:10^{-8}$, редко достигая $1:10^{-4}$. Оно значительно больше для протонов, чем для α-частиц, так как первые имеют вдвое меньший заряд и слабее отталкиваются ядром и, кроме того, в четыре раза меньшая их масса сильно увеличивает вероятность просачивания сквозь потенциальный барьер (§ 54). Особенно благоприятны условия для нейтронов, не имеющих заряда и поэтому не отклоняемых ядром, однако самое их получение с помощью заряженных частиц связано с только что рассмотренными ограничениями.

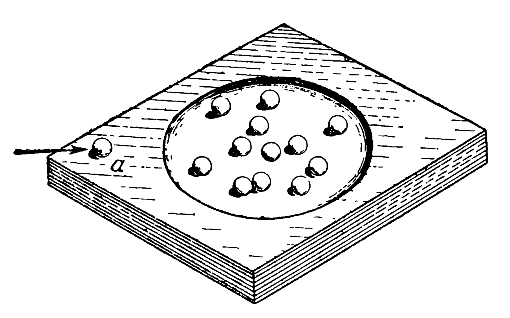


Рис. 16. Ядерная чашка по Бору.

Повышение кинетической энергии обстреливающих частиц не всегда благоприятно для разрушения атомных ядер. Увеличение скорости частицы уменьшает время ее пребывания около ядра и вероятность захвата. На языке квантовой механики это можно интерпретировать следующим образом. Согласно соотношению (15) увеличение скорости частицы уменьшает длину ее фазовой волны. Это равносильно уменьшению *эффективного поперечника захвата* (наибольшего расстояния, при котором частица еще захватывается ядром). Этот фактор особенно резко сказывается на нейтронах, разрушающее действие которых для многих ядер в первом приближении обратно пропорционально их скорости в согласии с (15). Торможением нейтронов (например пропусканием их через слой воды) можно увеличить поперечник захвата в сотни и тысячи раз и достигнуть таких воздействий на атомные ядра, которые невозможны с быстрыми нейтронами.

Механизм разрушения атомных ядер был выяснен в работах Бора (1936—1939). Чашка с шариками на рис. 16 изображает ядро с составляющими его частицами, окруженное потенциальным барьером. Эта модель правильно передает тесное взаимодействие между каждой частицей и ее ближайшими соседями, указанное в § 53. Шарик *a* изображает обстреливающую частицу, преодолевшую потенциальный барьер ядра и попадающую в послед-

нее. Если бы не было тесного соприкосновения шариков в чашке, то шарик a прошел бы через чашку и вылетел бы из нее или передал бы свою энергию одному из шариков чашки, выталкивая его из чашки. На самом деле, попав в чашку, шарик a остается в ней; его кинетическая энергия быстро перераспределяется между всеми шариками путем частых и беспорядочных столкновений. Рано или поздно особо благоприятные столкновения приведут к тому, что один из крайних шариков получит достаточную энергию для того, чтобы вылететь из чашки.

Таким образом, процесс расщепления ядра протекает в две стадии, разделенные некоторым интервалом времени (очень малые доли секунды). Сначала ядро захватывает обстреливающую частицу, которая сообщает ему свою энергию. Образуется сложное нестойкое новое ядро с избыточным запасом энергии, которая быстро перераспределяется между всеми частицами. Затем эта или какая-нибудь другая частица вылетает из ядра, унося избыточную энергию. В первом случае происходит рассеяние частиц, во втором образование новых ядер, например:

$$_{7}N^{14} + {_2}He^4 \rightarrow \left(\begin{matrix}\text{Сложное ядро из} \\ 9 \text{ протонов} + 9 \text{ нейтронов}\end{matrix}\right) \rightarrow {_8}O^{17} + {_1}H^1$$

Остающаяся избыточная энергия покидает ядро в виде кванта $h\nu$ жесткого γ-излучения, которое большей частью сопровождает ядерные превращения.

Иногда новое ядро, в свою очередь, нестабильно и оно испытывает дальнейшее превращение с испусканием избыточной энергии в виде электрона или позитрона (искусственная радиоактивность).

Количественная обработка изложенных представлений позволила Бору в ряде случаев предсказать в согласии с опытом ход ядерных превращений.

Прибегая к аналогии с жидкой каплей (§ 53), можно эту же теорию интерпретировать следующим образом. Захватываемая частица аналогична молекуле, конденсируемой из пара на капле. Теплота конденсации нагревает каплю, которая благодаря этому испаряет через короткое время с поверхности эту же или другую молекулу.

58. Ядерная изомерия. Природные радиоактивные изотопы протактиния $_{91}(UX_2)^{234}$ и $_{91}(UZ)^{234}$ имеют одинаковое массовое число $A=234$ и одинаковый порядковый номер $Z=91$, т. е. они состоят из одинакового числа протонов и нейтронов. Однако строение этих ядер неодинаково, так как они имеют разные радиоактивные свойства (периоды половинного β-распада в 1,14 мин. и 6,7 часа). Такие ядра по аналогии с химией называют *изомерными*.

Изомерия у искусственных радиоактивных ядер была открыта Б. В. Курчатовым, И. В. Курчатовым и Л. В. Мысовским (1935); они обнаружили, что при облучении брома нейтронами образуются одновременно два разных радиоброма $_{35}Br^{80}$ с периодами половинного β-распада в 18 мин. и 4,2 часа. Вскоре после этого ядерные изомеры были найдены и у ряда других тяжелых элементов. Интересный пример представляет радиосеребро $_{47}Ag^{106}$, один изомер которого испускает электроны (период полураспада 8,2 дня), а другой—позитроны (период полураспада 25 мин.).

Ядерная изомерия объясняется разным энергетическим состоянием ядер, что обусловливает неодинаковый характер их распада.

59. Деление атомных ядер. Все рассмотренные выше реакции распада ядер, включая природную радиоактивность, заключаются в том, что ядро отщепляет 1—2 легкие частицы и превращается в ядро одного из соседних элементов с теми же или близкими величинами массового числа A и порядкового номера Z.

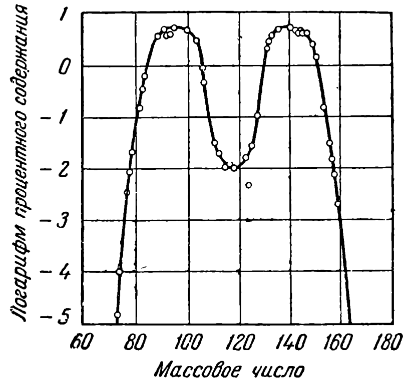


Рис. 17. Состав продуктов деления урана в штабелях.

Совершенно иной тип ядерных превращений был обнаружен в ряде новых работ при захвате нейтронов ядрами урана. Правильное его истолкование дали Ган и Штрассман (1939), которые показали, что при этом происходит деление ядра урана на два соизмеримых по величине осколка с отношением масс порядка 3 : 2. Эти осколочные ядра принадлежат к радиоактивным изотопам элементов, расположенных близко к середине периодической системы. После своего возникновения каждое из этих осколочных ядер испытывает ряд вторичных радиоактивных превращений, оканчивающихся образованием ядра стабильного изотопа того или иного элемента.

Протоны и нейтроны делящегося ядра могут различным образом распределяться между обоими осколками в зависимости от энергетических соотношений в момент деления. Поэтому средний состав продуктов деления и последующих превращений осколочных ядер довольно сложен. В них было найдено 280 изотопов, принадлежащих 36 элементам с порядковыми номерами от 30 (цинк) до 64 (гадолиний).

Средний состав продуктов деления урана показан на рис. 17.*

Кроме урана деление при захвате нейтронов было обнаружено на ядрах тория, протактиния и плутония, принадлежащих к самым тяжелым элементам периодической системы с порядковыми номерами от 90 и выше.

К. А. Петржак и Г. Н. Флеров (1940) обнаружили, что такое же деление ядер урана протекает также и самопроизвольно, без облучения нейтронами, однако крайне медленно, с периодом полураспада в 10^{16} лет, т. е. примерно в 10^7 раз медленнее одновременно идущего α-распада, полупериод которого равен 10^9 лет. Этим был открыт новый тип природной радиоактивности.

* См. Успехи физических наук, 33, 77 (1947).

Деление ядер освобождает гораздо больше энергии, чем обыкновенные ядерные процессы, а именно 170—200 MeV при каждом делении. Эта величина была сначала вычислена из уменьшения массы (§ 49), а затем подтверждена разными экспериментальными способами, включая непосредственное измерение теплоты, выделяющейся при делении в калориметре.

Деление сопровождается выбрасыванием из ядра быстрых нейтронов с энергией 1—3 MeV, причем в некоторых случаях число таких вторичных нейтронов больше числа захваченных, т. е. взамен одного нейтрона, израсходованного на деление, образуется от двух до четырех нейтронов. Это исключительно важное явление дало возможность практического использования внутриядерной энергии (см. ниже).

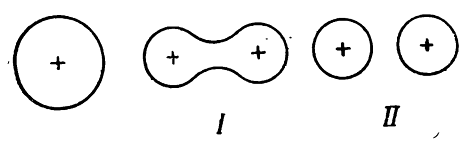


Рис. 18. Схема деления ядерной капли.

Деление ядер урана было первоначально неверно истолковано. Ряд авторов принял продукты деления при облучении урана нейтронами за новые, трансурановые элементы порядковых номеров 93—98. В. Г. Хлопин с сотрудниками (1939), изучая продукты деления ядер урана, указал на вероятность образования трансурановых элементов наряду с делением. Действительно, Мак-Милан и Абельсон (1940) открыли элементы с порядковыми номерами 93 и 94, образующиеся в результате ядерных превращений урана.

Продукты деления ядер тория и особенно урана были детально изучены в ряде работ. Более тяжелый осколок и продукты его превращений принадлежат к элементам с атомным весом от 127 до 154 (преимущественно 134—144), а более легкий осколок с продуктами его превращений—элементам с атомным весом от 83 до 115 (преимущественно 90—100). Их природа была установлена как по химическим свойствам (§ 48), так и по рентгеновским спектрам.

Механизм деления атомных ядер объяснили Бор и Уилер (1939). После захвата нейтрона ядро переходит в неустойчивое возбужденное состояние. Через очень малую долю секунды энергия возбуждения перераспределяется между составными частями ядра и расходуется или на отщепление легкой частицы (как было объяснено в § 57), или на начальные стадии деления, смотря по строению ядра и энергетическим соотношениям.

Рассмотрим этот процесс подробнее, исходя из капельной модели ядра. Как было указано, ядерная капля малоустойчива, если она достигает больших размеров, как у урана. Внедрение нейтрона сообщает ей дополнительную энергию колебаний, которые ведут к образованию перемычек, если до этого дополнительная энергия не выделилась из капли путем вылета нейтрона или другой частицы. После того как началось образование перемычки, дальнейшее деление идет легко, так как одноименно заряженные половинки ядерной капли сильно отталкиваются друг от друга (рис. 18, схематически изображающий стадии деления ядерной капли). Весь процесс деления сопровождается выделением значительной части внутриядерной энергии, но первая его стадия—образование перемычки—требует затраты некоторого количества *энергии активации*, которую доставляет нейтрон, захватываемый ядром при облучении.

Расчеты Бора и Уилера показали, что энергия, доставляемая захватываемым нейтроном, превышает энергию активации ядер тория и более

тяжелых элементов, но недостаточна для активации деления более легких элементов. Для того чтобы деление было возможным, отношение Z^2/A должно быть не меньшим, чем 34—35 (Z—порядковый номер, A—атомный вес). Это условие соблюдено для указанных трех элементов (Th, Pa, U) и для более тяжелого плутония ($Z=94$), но не для элементов более легких, чем торий. Опыт подтвердил эти теоретические выводы. Бором было также предсказано, что оба изотопа урана 235 и 238 ведут себя при облучении нейтронами неодинаково. Очень медленные нейтроны с энергией порядка 0,02 eV вызывают деление лишь ядер урана 235, тогда как быстрые нейтроны с энергией порядка 1 MeV вызывают деление ядер обоих изотопов. Нир (1940) подтвердил это, разделив оба изотопа в масс-спектрографе и изучив деление каждого из них отдельно. Деление ядер тория и протактиния вызывается лишь быстрыми нейтронами.

60. Цепной распад и использование внутриядерной энергии. Запасы внутриядерной или, как ее теперь чаще называют, атомной энергии несравнимы ни с какими другими по мощности и количеству. На одно и то же количество вещества ядерные процессы освобождают в миллионы раз больше энергии, чем обычные химические реакции, как, например, горение топлива. Эта огромная разница объясняется тем, что при химических реакциях происходит перераспределение лишь внешних валентных электронов атомов, энергия связи которых не превышает десятков eV, тогда как при ядерных процессах перераспределяются внутриядерные протоны и нейтроны, энергия связи которых имеет величины порядка миллионов eV (см. также § 42).

До недавнего времени не видно было путей использования внутриядерной энергии. Природная радиоактивность для этого непригодна, так как радиоактивный распад не может быть ускорен. Очевидно, что чем быстрее распадается элемент, тем более редок он в природе, а такие сравнительно обильные и мало рассеянные элементы, как уран, распадаются чрезвычайно медленно. Не оправдались также надежды на использование энергии, освобождающейся при искусственном расщеплении ядер, по причинам, уже рассмотренным в § 46.

Деление ядер урана при облучении нейтронами впервые открыло практические пути использования внутриядерной энергии. Каждое деление сопровождается выбрасыванием вторичных нейтронов, число которых в некоторых случаях больше затраченных на деление. Благодаря этому раз начавшийся процесс деления может автоматически прогрессировать по цепному механизму, сходному с тем, который ведет к обыкновенным химическим реакциям горения или взрыва (§ 569). Пусть, например, один нейтрон вызывает деление ядра урана с выбрасыванием двух вторичных нейтронов. Последние вызывают деление двух ядер, дающее четыре вторичных нейтрона, которые, в свою очередь, делят четыре ядра урана с испусканием восьми вторичных нейтронов, и т. д. Получается быстро разветвляющаяся цепь делений, для создания которой достаточно одного удачного попадания нейтрона

в ядро. Основная причина, не позволяющая использовать обычные ядерные реакции, заключающаяся в редкости удачных попаданий, здесь не существенна, так как достаточно одного такого попадания для того, чтобы вызвать развитие цепи.

Для возможности развития цепей еще недостаточно того, чтобы число вторичных нейтронов, возникающих при делениях, превышало число первичных нейтронов, затрачиваемых на них. Нужно еще, чтобы эти вторичные нейтроны не ускользали в слишком большом количестве от цепного процесса из-за побочных процессов поглощения ядрами, не сопровождающихся делениями, и из-за утечки через наружную поверхность куска урана. Последнее условие тем более существенно, что свободный пробег нейтронов в уране достигает сантиметров, так что многие из них доходят до поверхности куска, не успев принять участия в процессе деления. Поэтому для того, чтобы цепи могли развиваться, масса куска урана должна быть не менее некоторой критической величины. Действительно, число образующихся вторичных нейтронов пропорционально объему куска, а их утечка пропорциональна его поверхности, так что относительная утечка пропорциональна отношению поверхности к объему, которое растет с уменьшением размера куска*.

Деление ядер изотопа урана 235 вызывается нейтронами любых скоростей, но особенно для него благоприятны очень медленные *тепловые* нейтроны, названные так потому, что их энергия порядка 0,025 eV имеет величину, соизмеримую с средней кинетической энергией теплового движения газовых молекул. Возникающие при делении вторичные нейтроны имеют большие скорости. Они способны вызывать деление ядер также и второго изотопа урана 238, но большинство нейтронов, после того как они при встречах с такими ядрами замедлились до промежуточных скоростей, поглощаются ими без делений. Поэтому цепной процесс невозможен ни в чистом изотопе урана 238, ни в природном уране, содержащем изотопа урана 235 в 140 раз меньше, чем изотопа урана 238, если не приняты специальные меры к устранению захвата нейтронов без делений. Это может быть достигнуто сильным замедлением нейтронов на пути от одних ядер урана 235 к другим, так как очень медленные, тепловые нейтроны перестают поглощаться ядрами урана 238, не теряя способности делить ядра урана 235.

Из вышеизложенного следуют два альтернативных метода использования внутриядерной энергии по данным, опубликованным к настоящему времени**.

---

* Например, объем шара $v = {}^4/_3\,\pi r^3$, а его поверхность $s = 4\pi r^2$; следовательно, удельная поверхность $s/v = 3/r$ растет с уменьшением радиуса r.

** Дальнейшее содержание этого параграфа взято из книги G. D. Smith, Atomic Energy for Military Purposes (1946).

Первый из них основан на применении чистого или почти чистого изотопа урана 235, который выделяют из природного урана (где его содержится 0,7%) путем фракционной диффузии газообразного UF_6 через пористые мембраны, термодиффузии жидких соединений урана или разделения пучков ионов обоих изотопов в электромагнитном поле масс-спектрографа или другого прибора (§ 17). Первый способ оказался, повидимому, наиболее выгодным. Критическая масса изотопа урана 235 имеет величину порядка нескольких килограммов. Если собрана такая масса изотопа урана 235, то возникает разветвляющаяся цепь делений, чрезвычайно быстро прогрессирующая до скорости взрыва. Для зарождения цепи не нужно специального источника нейтронов, а достаточно тех нейтронов, которые возникают под действием космических лучей или природной радиоактивности. Практически взрыв наступает мгновенно после смыкания двух кусков подкритической массы, если их суммарная масса превышает критическую. На этом принципе основан один из вариантов «атомной бомбы», примененной в 1945 г. США против Японии.

Деление ядер урана освобождает энергии около 200 MeV, т. е. $200 \cdot 10^6 \cdot 23{,}07 = 4{,}6 \cdot 10^9$ *ккал* на грамматом урана, или $2 \cdot 10^{10}$ *ккал* на 1 *кг* его. Последняя величина отвечает теплоте горения 3000 *т* угля или энергии взрыва 18 000 *т* тротила. Однако в бомбе используются лишь несколько процентов этой энергии, так как из-за мгновенности взрыва она разлетается на осколки подкритической массы раньше, чем цепи делений успевают полностью развиться.

Использование внутриядерной энергии описанным путем связано с крайне громоздкой и сложной в технологическом отношении операцией разделения изотопов урана в больших масштабах*. Кроме того, взрывной характер процесса затрудняет применение его для иных целей, кроме военных.

От этих недостатков свободен позднее разработанный более простой второй путь. Он основан на применении природного урана без предварительного разделения его изотопов. Цепной процесс здесь также развивается в изотопе урана 235, содержание которого равно лишь 1 : 140. Быстрые вторичные нейтроны на пути от одних ядер урана 235 к другим перехватываются присутствующими в большом избытке ядрами урана 238, что исключает возможность развития цепей. Это затруднение устраняется применением прослоек из замедлителя, быстро замедляющих нейтроны до тепловых скоростей, когда они перестают захватываться ядрами урана 238, но полностью сохраняют способность делить ядра урана 235. Из-за малого содержания урана 235 критическая масса увеличивается в несколько раз.

* Разделение путем диффузии потребовало в США 4000 последовательных стадий с отношением объемов крайних ячеек 1 : 10^5. Общая площадь изготовляемых сложным путем мембран измерялась гектарами.

На практике в США были применены штабели («pile») из брусков урана с прослойками из графита или тяжелой воды в качестве замедлителей. Когда штабель достигает критической массы, в нем начинается процесс делений. Так как цепи развиваются, в отличие от первого способа, медленными нейтронами, то и процесс протекает медленно, спокойно и скорость его можно регулировать вдвиганием в штабель прутьев из кадмия или других веществ, поглощающих избыточные нейтроны. Если таким путем установить режим, при котором число вторичных нейтронов лишь немного превосходит число первичных, то цепи не разветвляются и скорость процесса остается постоянной*.

Главная сложность этого метода заключается в необходимости освобождения урана и замедлителя от всех примесей, поглощающих нейтроны. Миллионные доли их достаточны для того, чтобы остановить цепной процесс.

Некоторое количество нейтронов, замедлившихся до промежуточных скоростей, захватывается ядрами урана 238 до того, как они успеют достигнуть тепловых скоростей. При этом образуются ядра очень нестойкого β-радиоактивного изотопа урана 239. Последний через короткое время выбрасывает одну β-частицу, превращаясь в первый трансурановый элемент нептуний ${}_{93}Np^{239}$, который, в свою очередь, путем такого же превращения дает α-радиоактивный довольно стойкий второй трансурановый элемент плутоний ${}_{94}Pu^{239}$:

$$ {}_{92}U^{238} + {}_{0}n^{1} = {}_{92}U^{239} \qquad (\tau = 23 \text{ мин.})$$

$$ {}_{92}U^{239} = {}_{-1}e^{0} + {}_{93}Np^{239} \qquad (\tau = 2{,}3 \text{ мес.})$$

$$ {}_{93}Np^{239} = {}_{-1}e^{0} + {}_{94}Pu^{239} \qquad (\tau = 24\,000 \text{ лет}).$$

После того как уран достаточно долго находился в действующем штабеле, накопившийся плутоний может быть извлечен из него химическим путем. Так как в отношении деления он себя ведет аналогично изотопу урана 235, то может быть применен вместо последнего. Это второй вариант примененных США в войне с Японией «атомных бомб». Для получения 1 *кг* плутония в день, согласно опубликованным подсчетам, нужны штабели урана, генерирующие около 1 миллиона *квт-ч* внутриядерной энергии.

Для того чтобы в слое замедлителя нейтроны быстро достигали тепловых скоростей, перескакивая через области промежуточных скоростей, где они легко захватываются ядрами урана 238, нужно применять замедлители с возможно более легкими ядрами. Кроме того, последние не должны поглощать нейтронов. Этим условиям удовлетворяют ядра D, He, Be и C. Наиболее

* Регулировка облегчается тем, что до 2% вторичных нейтронов выбрасываются при делении с задержкой от 0,01 до нескольких секунд.

пригодны первые, например, в виде тяжелой воды (ядра кислорода не мешают, так как они не захватывают нейтронов). Однако трудность изготовления больших количеств тяжелой воды заставила применять в США тщательно очищенный графит в качестве замедлителя. Это привело к значительному увеличению критической массы по сравнению с той, которая требуется для штабеля с замедлителем из тяжелой воды. Критическая масса была несколько уменьшена заключением штабеля в толстую оболочку из графита, где значительная доля ускользающих нейтронов, после ряда беспорядочных соударений, изменяет направление своего полета на обратное и возвращается в штабель.

Прослойки замедлителя не должны быть слишком тонкими, так как иначе нейтроны, свободный пробег которых измеряется сантиметрами, не успеют, проходя через них, замедлиться до тепловых скоростей. Также не должны быть слишком тонкими слои урана, иначе в них не успеет образоваться достаточное число нейтронов. Эти соображения определили конструкцию генератора в виде решетчатого штабеля из брусков урана с промежутками, заполненными замедлителем.

Химические свойства плутония и методы его отделения от урана были изучены сначала на небольшом количестве изотопа плутония 238, полученного облучением урана быстрыми дейтронами из циклотрона (Сиборг и др., 1941), а затем более подробно на 0,5 *мг* изотопа плутония 238, полученных длительным облучением урана нейтронами. По химическим свойствам нептуний и плутоний очень близки к урану, входя вместе с последним в плеяду элементов, подобную плеяде редкоземельных элементов с Z от 58 до 71, и начинающуюся, повидимому, с тория (группа актинидов*). В очень небольшом количестве ($1 : 10^{14}$) плутоний был обнаружен в урановой смоляной руде, в которой он, повидимому, образуется в результате деления ядер урана.

В. Электронная оболочка атома**

61. Роль электронной оболочки атома в химии. Выше указывалось, что при обычных химических реакциях атомное ядро остается незатронутым. Химические превращения и большинство физических и химических свойств связаны с электронной оболочкой, окружающей атомное ядро. Поэтому ее изучение имеет первостепенное значение для химии. Особенно большую роль в химических процессах играют внешние слои электронной оболочки (периферические, или валентные электроны), наиболее полные сведения о которых дают оптические спектры; с изучением последних неразрывно связано большинство современных успехов теоретической химии. Менее затрагивается химическими процессами внутренняя часть электронной оболочки, строение которой изучается, главным образом, с помощью рентгеновских спектров.

Создателем теории спектров и современных представлений о строении электронной оболочки был Бор (1913). Хронологически изучение электронной оболочки ядра надолго опередило изучение самого ядра.

62. Первый постулат Бора. Нуклеарная модель атома Резерфорда с центральным ядром и вращающимися вокруг него элек-

* Г. Сиборг, Успехи физических наук, 28, 145 (1946).

** В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, 1946; Э. В. Шпольский, Атомная физика, 1944.

тронами (§ 39) хорошо отвечает многочисленным опытным данным и сейчас ее можно считать общепризнанной. Однако она противоречит классической электродинамике и может быть обоснована лишь путем применения квантовой теории.

Действительно, согласно классическим представлениям при вращении в электрическом поле ядра электрон должен терять энергию путем излучения. Вследствие этого его орбита должна постепенно уменьшаться до тех пор, пока он не упадет на ядро. Этот процесс должен закончиться в очень небольшую долю секунды, так как частота обращения электрона вокруг ядра чрезвычайно велика. Между тем атомы очень стабильны и не обнаруживают никаких признаков такого слияния электронов с ядром.

Другое затруднение заключается в том, что по классическим представлениям электрон может вращаться на любом произвольном расстоянии от ядра. Механика требует лишь равенства между центробежной и центростремительной силами

$$\frac{mu^2}{a} = \frac{e(eZ)}{a^2} \qquad (26)$$

где m—масса электрона, u—его скорость, e и eZ—заряды электрона и ядра с порядковым номером Z и a—расстояние между ними (радиус орбиты)*. В этом уравнении имеются две переменные: скорость u и радиус a, что допускает любое количество решений.

Оба затруднения устраняются первым постулатом Бора: *электрон может вращаться стационарно (длительно, без излучения) лишь на тех орбитах, на которых его момент количества движения равен целому числу квантов действия h, деленному на 2π.*

Этот постулат логически вытекает из квантовой теории, согласно которой для каждого периодического движения действие кратно кванту действия h (постоянная Планка, § 23), т. е. равно nh, где n—целое число. Для линейного осциллятора, согласно (9), действие равно E/ω, т. е. энергии, деленной на частоту. Для ротатора, каким является электрон, движущийся вокруг ядра, действие равно моменту количества движения mua, умноженному на 2π. Таким образом, первый постулат Бора принимает форму соотношения

$$2\pi \cdot mua = nh \qquad (27)$$

Это—второе уравнение, добавочное к механическому уравнению (26), связывающее скорость u с радиусом орбиты a и устраняющее неопределенность в выборе этих величин.

* $\frac{mu^2}{a}$—центробежная сила вращения; $\frac{e(eZ)}{a^2}$—кулоновская сила притяжения отрицательного электрона к положительному ядру.

Можно легко показать, что общая энергия E вращения электрона вокруг ядра равна его кинетической энергии с обратным знаком, т. е.

$$E = -\frac{1}{2} m u^2 \qquad (28)$$

Совместное решение уравнений (26), (27) и (28) дает для энергии электрона

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m\, e^2\, (eZ)^2}{n^2 h^2} \qquad (29)$$

где n—целое число, характеризующее рассматриваемую стационарную орбиту и энергию E_n электрона на ней*. Оно может принимать любые целые положительные значения и называется ***главным квантовым числом.***

Введя постоянную

$$R = \frac{2\pi^2 m\, e^2\, (eZ)^2}{h^3 c} \qquad (30)$$

где c—скорость света, можно (29) представить в виде

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2} \qquad (31)$$

Рассмотрим подробнее вывод фундаментальной формулы (29) теории Бора и вычисление величин, характеризующих атом. Перепишем (26) в виде $m\, u^2\, a = e\, (eZ)$. Разделив это выражение почленно на (27), получаем для скорости электрона на n-ой орбите

$$u_n = \frac{1}{n} \cdot \frac{2\pi e\, (eZ)}{h}\ \text{см/сек}$$

Подставляя это выражение в (26), получаем для радиуса n-ой орбиты

$$a_n = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m\, e\, (eZ)}\ \text{см}$$

Для каждого n это—постоянная величина; электрон движется по круговой орбите.

Если частота обращения электрона вокруг ядра равна ω, то электрон пробегает в секунду ω раз путь $2\pi a$ и его скорость $u = 2\pi a\omega$, или

$$\omega_n = \frac{1}{n^3} \cdot \frac{4\pi^2 m\, e^2\, (eZ)^2}{h^3} = \frac{2Rc}{n^3}\ \text{об/сек}$$

---

* Знак минус перед величиной энергии не означает, конечно, что последняя имеет отрицательную величину (это было бы лишено физического смысла), а лишь то, что удаление электрона с n-ой орбиты на бесконечное расстояние от ядра требует затраты энергии. Иначе говоря, энергия электрона на n-ой орбите на E_n меньше энергии его на бесконечном расстоянии от ядра, которую мы условно считаем равной нулю.

Сравнение этого выражения с (31) дает

$$E_n = -\frac{1}{2} nh\omega$$

т. е. энергия электрона на n-ой орбите равна половине энергии линейного осциллятора с тем же квантовым числом n и той же частотой.

Соотношение (28) может быть найдено следующим образом. Кинетическая энергия равна $^1/_2\, mu_n^2$, а потенциальная равна $-\frac{e\,(eZ)}{a_n}$ (кулоновское притяжение). Поэтому $E_n = {}^1/_2\, mu_n^2 - \frac{e\,(eZ)}{a_n}$. Подставив (26), находим $E_n = -{}^1/_2\, mu_n^2$.

Для атома водорода ($Z=1$) с ядром из одного протона $eZ=e$. Далее, $m = 9{,}107 \cdot 10^{-28}$ *г*, $e = 4{,}803 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., $h = 6{,}624 \cdot 10^{-27}$ *эрг · сек* (§ 26) и $\pi = 3{,}142$. Это дает для первой одноквантовой орбиты ($n=1$) в атоме водорода:

$$a = 0{,}54 \cdot 10^{-8}\ см$$

$$u = 2{,}19 \cdot 10^{8}\ см/сек$$

$$\omega = 6{,}58 \cdot 10^{15}\ об/сек.$$

$$E = 2{,}18 \cdot 10^{-11}\ эрг$$

63. Второй постулат Бора и теория спектров. Если электрон покидает некоторую m-ую стационарную орбиту, то он может самопроизвольно перейти лишь на более близкую к ядру также стационарную n-ую орбиту, на которой его энергия меньше. Бор показал, что *при переходе с одной стационарной орбиты на другую, более близкую к ядру, электрон теряет энергию в виде излучения одного кванта света*:

$$E_m - E_n = h\nu \tag{32}$$

Это *условие частот* определяет частоту ν или длину волны $\lambda = c/\nu$ света, излучаемого атомом. Разным переходам $m \to n$ отвечают разные частоты, совокупность которых образует оптический спектр. Таким образом, второй постулат Бора объясняет механизм излучения и происхождение разных спектральных линий.

Подставляя (31) в (32), находим

$$\nu = Rc\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \tag{33a}$$

или, заменяя частоту $\nu = c/\lambda$ сек$^{-1}$ более употребительным в спектроскопии *волновым числом* $\bar{\nu} = {}^1/\lambda$ *см*$^{-1}$, получаем

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \tag{33}$$

Как ясно из сказанного выше, m — это номер орбиты, покидаемой электроном, и n — номер орбиты, на которую он переходит. Оба — целые числа, причем $m > n$.

Классическая электродинамика требует, чтобы частота ν излучаемого света была равна частоте ω вращения электрона вокруг ядра. По теории Бора обе частоты не равны. Сравнение (33a) с выражением для ω из § 62 дает

$$\nu - \omega = Rc\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} - \frac{2}{n^3}\right)$$

Классическое условие $\nu=\omega$ соблюдено в пределе бесконечно больших квантовых чисел, когда $n \to \infty$ и $m=n+1 \to \infty$. Это один из частных случаев *принципа соответствия* Бора (1916), который гласит, что квантовые условия переходят в классические при бесконечно больших квантовых числах.

64. Спектральные серии. Спектры атомов и атомных ионов, в отличие от спектров молекул, состоят из отдельных линий. Еще задолго до появления теории Бора было обнаружено, что в таких

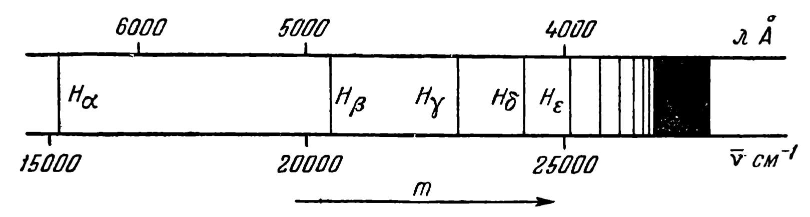


Рис. 19. Спектральная серия Бальмера в водороде.

линейчатых спектрах линии образуют закономерные серии. Это строение ясно обнаруживается в атомном спектре водорода, где серии отделены одна от другой значительными интервалами. В большинстве же случаев серии набегают одна на другую, что более или менее сильно маскирует сериальное строение спектров.

На рис. 19 изображена наиболее характерная в спектре атомного водорода серия Бальмера, линии которой лежат в областях видимой и близкой ультрафиолетовой. Эта серия, как и остальные серии спектра водорода, с большой точностью передается формулой Бальмера (1885):

$$\bar{\nu} = R_0\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \qquad (33b)$$

где $\bar{\nu}=1/\lambda$ — волновое число спектральной линии, R_0 — одна и та же для всех серий и всех линий постоянная, называемая *постоянной Ридберга*, n и m — целые числа, из которых первое характеризует серию, а второе — отдельные линии, принадлежащие этой серии.

Для серии Бальмера $n=2$ и $m=3, 4, 5\ldots$; для ультрафиолетовой серии Лаймана $n=1$ и $m=2, 3, 4,\ldots$; для инфракрасных серий Пашена, Бреккета и Пфунда n равны соответственно 3, 4 и 5, а $m=n+1, n+2,\ldots$ Как следует из формулы Бальмера и видно из рис. 19, по мере увеличения m спектральные линии все теснее сбегаются одна к другой, образуя границу серии при $m=\infty$.

Для других атомных спектров серии можно также более или менее полно изобразить формулой Бальмера, однако с некоторыми поправками. Величину R_0 в общей формуле нужно заменить на $R=R_0Z^2$ (где Z—порядковый номер элемента); немного изменяется числовое значение самой величины R_0, и на место целочисленных n и m становятся более сложные выражения $n+\alpha_1$ и $m+\alpha_2$, где α_1 и α_2—дробные эмпирические поправочные слагаемые.

Для атомного спектра водорода очень точные измерения дали

$$R_0 = 109677,581$$

с точностью до 0,00001%. В табл. 2 приведены для водородной серии Бальмера величины волновых чисел $\bar{\nu}$, определенные опытным путем, в сопоставлении с вычисленными по формуле Бальмера (33) с применением только что указанного значения R_0.

Формулу Бальмера можно представить в виде разности двух *спектральных термов*:

$$\bar{\nu} = T_2 - T_1 = \frac{R_0}{n^2} - \frac{R_0}{m^2} \text{ (для водорода)}$$

$$\bar{\nu} = T_2 - T_1 = \frac{R}{(n+\alpha_1)^2} - \frac{R}{(m+\alpha_2)^2} \text{ (для более сложных атомов)}$$

В пределах одной серии первый терм остается постоянным, а во втором терме изменяется число m от линии к линии. Важный *комбинационный принцип*, открытый Ритцом (1908), заключается в том, что термы разных серий можно комбинировать один с другим так, что разности их дают действительно наблюдаемые новые спектральные линии (с ограничениями, обусловленными упоминаемыми ниже правилами отбора, исключающими некоторые из комбинаций).

Таблица 2

Частоты (волновые числа) серии Бальмера в атомном водороде

Длина волны Å	n	m	$\bar{\nu}_{набл.}$	$\bar{\nu}_{выч.}$
6 564,66 (H_α)	2	3	15 233,08	15 233,00
486 ,71 (H_β)	2	4	20 564,65	20 564,55
4 341,71 (H_γ)	2	5	23 032,41	23 032,29
4 102,91 (H_δ)	2	6	24 372,93	24 372,80
3 971,20 (H_ε)	2	7	25 181,13	25 181,07
3 799,00	2	10	26 322,72	26 322,61
3 712,70	2	15	26 934,54	26 931,94
Граница	2	∞	—	27 419,39

65. Применение теории Бора. Все упомянутые в предыдущем параграфе особенности линейчатых атомных спектров прекрасно объясняются теорией Бора. Мы начнем с наиболее простого случая спектра водорода, для которого эта теория уже в той элементарной форме, в которой она была изложена выше, дает почти исчерпывающее объяснение. Формула Бальмера (33b) совпадает с формулой (33) Бора, если положить в последней $R=R_0$.

Для значения R_0, принимая во внимание, что ядро атома водорода имеет один элементарный заряд ($eZ=e$), соотношение (30) дает

$$R_0=\frac{2\pi^2 me^4}{h^3c} \tag{30a}$$

Подставляя числовые значения постоянных величин (§ 62), получаем для постоянной Ридберга

$$R_0 = 1{,}0982 \cdot 10^5$$

с точностью до 0,1%, с которой известны величины m, e, h и c. В этих пределах точности вычисленное значение R_0 совпадает с эмпирическим его значением, указанным выше.

Таким образом, теория Бора дает правильную формулу для спектральных серий и линий, с правильным значением ее коэфициента. Так как спектральные измерения более точны, чем все остальные физические измерения, то число R_0, полученное спектральным путем, более точно, чем вычисленное из (30a), и его применяют для получения точного соотношения между величинами, входящими в это выражение. Табл. 2 показывает замечательное совпадение между значениями частот, вычисленными из формулы Бальмера и, следовательно, из теории Бора, и наблюденными.

Комбинационный принцип также объясняется теорией Бора. Условие частот (32) показывает, что частота спектральной линии определяется разностью двух членов, пропорциональных энергиям электрона на двух орбитах (начальной и конечной), и спектральный терм просто равен $-E/h$ для частот ν или $-E/hc$ для волновых чисел $\bar{\nu}$. Комбинации термов отвечают комбинациям начальных и конечных орбит электрона при излучении по механизму, предложенному Бором.

Таким образом, по Бору спектральные серии и линии возникают следующим путем. Под влиянием внешнего притока энергии в виде освещения, нагревания, электронных ударов и т. д. электрон переходит с нормальной низшей орбиты (для водорода $n=1$) на одну из более высоких m-орбит (атом переходит в возбужденное состояние). Через короткое время электрон, имеющий на более высоких орбитах повышенную энергию, возвращается

на одну из более низких орбит, отдавая избыточную энергию в виде кванта света, что дает в спектре соответствующую спектральную линию. Все переходы от разных более высоких m-орбит на одну и ту же n-орбиту дают разные линии одной и той же серии. Другой конечной n-орбите отвечают линии другой серии. Так как одновременно этот процесс происходит с огромным числом атомов, где переходы различны, то в спектре наблюдаются одновременно все линии, соотношение яркостей которых отвечает соотношению вероятностей соответствующих переходов.

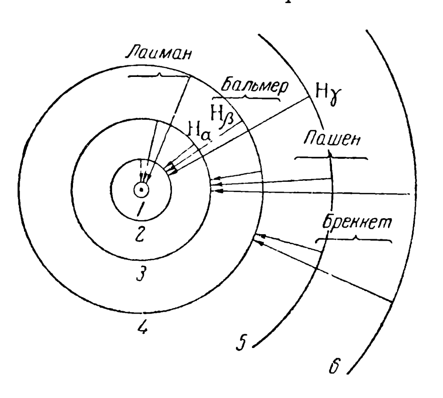


Рис. 20. Схема электронных орбит водородного атома по Бору.

Описанный механизм схематически представлен на рис. 20, где орбиты изображены в виде концентрических окружностей с радиусами, пропорциональными n^2 в соответствии с теорией Бора.

Этот рисунок, однако, нельзя рассматривать как реальный чертеж атома. Квантовая механика обнаружила, что электроны в атоме не имеют точно очерченных дискретных орбит, а лишь определенные дискретные *энергетические уровни*, как это собственно и отвечает основным предпосылкам теории Бора. Поэтому правильнее изображать не орбиты, а энергетические уровни или пропорциональные им спектральные термы, один над другим в масштабе энергии или частот, как это сделано на рис. 21 для атома водорода. Низший уровень принимается при этом условно равным нулю. На рисунке уровни нанесены в масштабе электронвольтов, стрелки отвечают различным электронным переходам, а числа на стрелках обозначают длины волн соответствующих спектральных линий.

Описанный процесс появления спектральных линий обратим. Твердые раскаленные тела испускают сплошной спектр, в котором имеются всевозможные частоты. Если такой «белый» свет пропустить через среду с поглощающими атомами, то последние отбирают те кванты, которые соответствуют дозволенным квантовой теорией электронным переходам на более высокие уровни, и соответствующие частоты выпадают из сплошного спектра. Получается спектр поглощения с темными линиями на светлом фоне, в точности отвечающими спектру испускания поглощающей среды. Примером такого спектра поглощения может служить солнечный спектр с его фраунгоферовыми линиями, обусловленными поглощением света в хромосфере.

66. Поправка на движение ядра. Искровой спектр гелия, источником которого служат ионы He^{+}, очень напоминает спектр водорода. Сходство это объясняется тем, что в обоих случаях вокруг ядра вращается один электрон. Отличаются лишь массы и заряды ядер.

Для серий искрового спектра гелия применима та же формула (33b) Бальмера, однако с заменой R_0 на $4R_0$ в согласии с теорией Бора, так как по

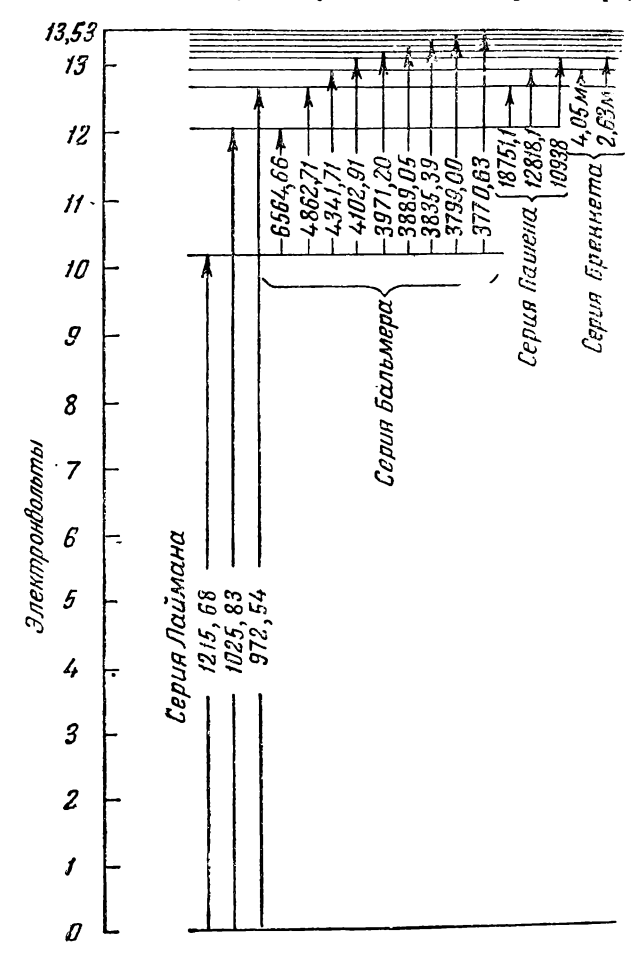


Рис. 21. Энергетические уровни электронов в атоме водорода.

(30) у гелия с порядковым номером 2 заряд ядра $eZ=2e$, а не e, как у водорода. На небольшом различии обоих спектров, объясненном теорией Бора, следует остановиться.

Точные измерения показали, что помимо появления множителя 4 величина R_0 у гелия несколько иная, чем у водорода: $R_0^{\mathrm{He}} = 190722{,}263$, так что

$$\frac{R_0^{\mathrm{He}}}{R_0^{\mathrm{H}}} = 1{,}000408$$

Это различие Бор (1915) объяснил тем, что в первоначальном расчете ядро считалось неподвижным. На самом деле оно увлекается движением электрона и оба вращаются вокруг общего центра O (на рис. 22), близкого к ядру.

Простой расчет показывает, что движение ядра вводит в формулы § 62 вместо массы электрона m приведенную массу

$$\mu=\frac{m}{1+m/M}$$

где M—масса ядра. Для тяжелых атомов знаменатель мало отличается от единицы и R_0 не изменяется*, но для водорода и гелия она достаточно велика, чтобы быть измеренной точными спектральными методами. Принимая во внимание данные табл. 1 для M_H и M_{He}, а также отношение $m/M_H={}^1/_{1840}$, находим, в полном согласии с наблюденной величиной

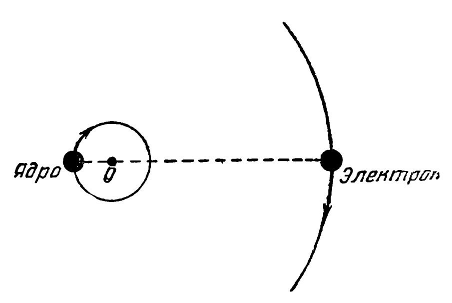


Рис. 22. Поправка на движение ядра.

$$\frac{R_0^{He}}{R_0^{H}}=\frac{\mu_{He}}{\mu_H}=\frac{m}{1+m/M_{He}}:\frac{m}{1+m/M_H}=1{,}000409$$

Одна из серий искрового спектра гелия (серия Пикеринга) состоит из линий, через одну совпадающих с линиями серии Бальмера, однако смещенных сравнительно с ними приблизительно на 2 Å. Для нее формула Бальмера (33) принимает вид

$$\bar{\nu}=4R_0^{He}\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{m^2}\right)=R_0^{He}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{(m/2)^2}\right)$$

что дает совпадение с серией Бальмера для атомного водорода при четных m, если не считать небольшого различия в величине R_0, объясняющего упомянутое смещение линий. Первоначально серию Пикеринга приписывали спектру водорода.

Другое интересное применение поправки на движение ядра относится к *изотопному смещению* спектральных линий, наблюдая которое, Юри и др. (1932) впервые доказали существование дейтерия. Атом дейтерия отличается от атома водорода лишь вдвое большей массой ядра, что увеличивает R_0 в 1,000276 раза и вызывает соответствующие сдвиги в спектральных линиях (для первых линий серии Бальмера на 1,8 и меньше Å). Вычисленные сдвиги совпали с наблюденными. У более тяжелых атомов изотопные сдвиги в линейчатых спектрах значительно меньше (см. также § 165).

67. Метод электронных ударов. Для полного расчета всего спектра достаточно знать, как указывалось, величины всех спектральных термов. Их можно вычислить лишь для простейших случаев, как это, например, было сделано выше для водорода. Обычно

---

* Для $m/M\to 0$ будем иметь $R_0=109737{,}30$.

68. Потенциалы ионизации и энергия ионизации. Для отрыва электрона от атома с превращением последнего в положительный ион нужно затратить энергию J, называемую *энергией ионизации*. Ее можно найти из спектральных данных или методом электронных ударов.

Первый способ основан на определении частоты ν_∞ границы атомного спектра. Согласно условию частот Бора (32) энергия, затрачиваемая на возбуждение электрона от низшего нормального (невозбужденного) уровня E_0 до более высокого E_m с квантовым числом m, связана с частотой соответствующей спектральной линии соотношением $E_m—E_0=h\nu$. С увеличением m уменьшается энергия связи электрона с ядром, и при $m \to \infty$ она обращается в нуль, т. е. электрон освобождается из атома. Поэтому разность $E_\infty—E_0=h\nu_\infty$ (ν_∞—предельная частота) совпадает с энергией ионизации J. Умножив на постоянную Авогадро N_0 для перехода от одного атома к грамматому и заменив ν_∞ на c/λ_∞, где c—скорость света и λ_∞—длина волны границы спектра, получаем

$$J=N_0 h\,\nu_\infty=N_0\frac{hc}{\lambda_\infty}=\frac{6{,}023\cdot 10^{23}\cdot 6{,}624\cdot 10^{-27}\cdot 2{,}998\cdot 10^{10}}{\lambda_\infty}=$$

$$=\frac{1{,}196\cdot 10^{8}}{\lambda_\infty}\ \textit{эрг/г-атом}=\frac{2{,}857\cdot 10^{-3}}{\lambda_\infty}\ \textit{ккал/г-атом}$$

если λ_∞ дана в *см* (или $2{,}857\cdot 10^5/\lambda_\infty$ *ккал/г-атом*, если λ_∞ дана в Å).

Метод электронных ударов был описан в предыдущем параграфе; как там указывалось, он непосредственно дает потенциал ионизации V_∞, численно совпадающий с энергией ионизации, выраженной в электронвольтах. Согласно § 5 для перехода от последних к *ккал/г-атом* надо умножить на 23,05, так что $J=23{,}05\ V_\infty$ *ккал/г-атом*.

Оба способа дают совпадающие результаты, как видно из табл. 4, где даны энергии ионизации J_λ и J_V для отщепления первого электрона, найденные из границы серии λ_∞ и методом электронных ударов из потенциалов ионизации V_∞.

В табл. 5 сопоставлены для некоторых элементов потенциалы ионизации (в вольтах) и энергии ионизации (*в ккал/г-атом*) для отщепления всех n валентных электронов атома.

Легче всего отщепляется первый электрон. С каждым следующим электроном энергия ионизации растет, так как увеличивается свободный заряд ядра, удерживающий электроны. В табл. 6 сопоставлены потенциалы ионизации для последовательного отщепления первого, второго и т. д. электронов. Из этой таблицы можно вывести ряд закономерностей, которые могут быть объяснены на основе современных представлений о строении атомов. Первый электрон труднее всего отщепляется от атомов элементов нулевой группы, что подтверждает исключительную стабильность замкнутых элек-

тронных оболочек атомов этой группы. Отщепление второго электрона труднее всего происходит у атомов элементов первой группы, а отщепление третьего—у атомов второй группы. В обоих случаях этот отщепляемый элек-

Таблица 4

Границы серий (λ_∞), потенциалы ионизации (V_∞) и энергии ионизации (J) некоторых атомов

Элемент и порядковый номер Z	λ_∞ Å	V_∞ вольты	J_λ *ккал*	J_V *ккал*
1. H	911,8	13,53	313,3	311,9
2. He	—	24,47	—	564,0
3. Li	2301,97	5,36	124,1	123,5
11. Na	2412,8	5,11	118,4	117,8
19. K	2856,7	4,32	100,0	99,6
37. Rb	2968,7	4,16	96,2	95,9
55. Cs	3184,0	3,87	89,7	89,2
12. Mg	1621,7	7,61	176,1	175,4
20. Ca	2027,56	6,09	141,9	140,4
80. Hg	1187,96	10,39	240,5	239,5

Таблица 5

Потенциалы ионизации и энергии ионизации некоторых атомов

Элемент и порядковый номер Z	n	V_∞ вольты	J *ккал*	Элемент и порядковый номер Z	n	V_∞ вольты	J *ккал*
1. H	1	13,53	311,9	4. Be	2	27,40	631,7
2. He	1	24,47	564,0	12. Mg	2	22,57	519,4
3. Li	1	5,36	123,5	20. Ca	2	17,91	412,8
10. Ne	1	21,46	494,7	26. Fe	2	24,33	560,8
11. Na	1	5,11	117,8	29. Cu	2	17,9	412,6
18. Ar	1	15,69	361,6	30. Zn	2	27,24	628,0
19. K	1	4,32	99,6	38. Sr	2	16,65	383,8
36. Kr	1	13,94	321,3	56. Ba	2	15,44	355,9
37. Rb	1	4,16	95,9	88. Ra	2	15,6	359,6
47. Ag	1	7,54	173,8	5. B	3	70,99	1637
54. Xe	1	12,08	283,4	13. Al	3	53,06	1223
55. Cs	1	3,87	89,2	21. Sc	3	44,0	1014
				39. Y	3	39,4	908,2

Таблица 6

Потенциалы ионизации для разных ступеней ионизации (вольты)

Элемент и порядковый номер Z	Ступени ионизации							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1. H	13,53							
2. He	24,47	54,14						
3. Li	5,36	75,27	121,84					
4. Be	9,28	18,12	153,11	216,6				
5. B	8,25	25,00	37,74	258,3	338,53			
6. C	11,21	24,26	47,64	64,03	390,02	487,55		
7. N	14,47	29,46	47,3	7[illegible],04	97,40	549,03		
8. O	13,55	34,94	54,7	2,04	113,3	137,42	663,73	
9. F	18,6	34,81	62,35	77,03		156,37	735,22	
10. Ne	21,46	40,91	63,3	86,73			184,26	867,09
11. Na	5,11	47,07	71,0	98,41	137,64	171,37	208,24	262,97
12. Mg	7,61	14,96	79,73	108,77	140,47	185,57	224,31	265,31
13. Al	5,96	18,73	28,31	119,39	153,11	189,35	240,45	283,75
18. Ar	15,69	27,74	40,73					
19. K	4,32	31,66	47	69,9				
20. Ca	6,09	11,82	50,96	74,3				
21. Sc	6,7	12,8	24,50					
36. Kr	13,94	24,46	36,8					
37. Rb	4,16	27,36	47					
38. Sr	5,67	10,98	42,8					
39. Y	6,5	12,3	20,4					
54. Xe	12,08	23						
55. Cs	3,87	23,4	35					
56. Ba	5,19	9,96	35,5					
57. La	5,59	12,38	20					
86. Rn	10,70							

трон принадлежит той же замкнутой оболочке. Наоборот, легче всего отщепляется первый электрон в атомах элементов первой группы. Он является у этих атомов единственным валентным электроном, кладущим начало новому слою электронной оболочки. Этим обусловливается сильная электроположительность таких атомов. В пределах одной и той же группы электрон тем сильнее связан, чем меньше порядковый номер. Зависит это от того, что при одинаковом заряде ядра действие этого заряда проявляет себя тем сильнее, чем меньше прослойка электронов между ядром и отщепляемым валентным электроном. Бросается в глаза исключительная прочность электронной связи у самых малых атомов водорода и гелия.

Трудность отщепления более трех электронов объясняет отсутствие таких положительных ионов высокой валентности, как C^{++++} (см. также § 173).

69. Сродство атома к электронам. Энергия E присоединения электрона e к атому X с образованием отрицательного иона, т. е. энергия реакции

$$X + e = X^-$$

при 0°K называется *сродством атома к электрону*. Для галоидов эта величина была определена непосредственно. Для этого измеряли отношение концентраций атомов, ионов и электронов в равновесной смеси при определенных высоких температурах, находили отсюда константу равновесия реакции, а из последней обычными термодинамическими методами вычисляли энергию E этой реакции при 0°K. Таким способом, точность которого не превышает 2—3 *ккал/г-атом*, в недавнее время были найдены величины E, близкие к приводимым в табл. 8.

Более обычным путем для нахождения величин сродства атомов к электронам служит цикл Борна-Габера (1919), состоящий из ряда стадий, энергия которых кроме E известна.

Например, для вычисления сродства атома хлора к электрону можно воспользоваться следующим циклом реакций:

1) $\text{Na(тверд.)} + \frac{1}{2}\,\text{Cl}_2\text{(газ)} \rightarrow \text{NaCl(тверд.)} + Q$

2) $\text{NaCl(тверд.)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(газ)} + \text{Cl}^-\text{(газ)} - U$

3) $\text{Na}^+\text{(газ)} + e \rightarrow \text{Na(газ)} + J$

4) $\text{Cl}^-\text{(газ)} \rightarrow \text{Cl(газ)} + e - E$

5) $\text{Na(газ)} \rightarrow \text{Na(тверд.)} - S$

6) $\text{Cl(газ)} \rightarrow \frac{1}{2}\,\text{Cl}_2\text{ (газ)} - \frac{1}{2}\,D$

В результате цикла система возвращается в первоначальное

ОПЕЧАТКИ

Эту часть табл. 6, стр. 110 следует читать:

3. Li	5,36	75,27	121,84					
4. Be	9,28	18,12	153,11	216,63				
5. B	8,25	25,00	37,74	258,03	338,53			
6. C	11,21	24,26	47,64	64,17	390,02	487,55		
7. N	14,47	29,46	47,3	72,04	97,40	549,08	663,73	
8. O	13,55	34,94	54,7	77,03	113,3	137,42	735,22	867,09
9. F	18,6	34,81	62,35	86,73		156,37	184,26	
10. Ne	21,46	40,91	63,3					

Таблица 6

Потенциалы ионизации для разных ступеней ионизации (вольты)

Элемент и порядковый номер Z	Ступени ионизации							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1. H	13,53							
2. He	24,47	54,14						
3. Li	5,36	75,27	121,84					
4. Be	9,28	18,12	153,11	216,6				
5. B	8,25	25,00	37,74	258,3	338,53			
6. C	11,21	24,26	47,64	64[illegible]	390,02	487,55		
7. N	14,47	29,46	47,3	7[illegible]	97,40	549,03		
8. O	13,55	34,94	54,7	2,04	113,3	137,42	663,73	
9. F	18,6	34,81	62,35	77,03		156,37	735,22	
10. Ne	21,46	40,91	63,3	86,73			184,26	867,09
11. Na	5,11	47,07	71,0	98,41	137,64	171,37	208,24	262,97
12. Mg	7,61	14,96	79,73	108,77	140,47	185,57	224,31	265,31
13. Al	5,96	18,73	28,31	119,39	153,11	189,35	240,45	283,75
18. Ar	15,69	27,74	40,73					
19. K	4,32	31,66	47	69,9				
20. Ca	6,09	11,82	50,96	74,3				
21. Sc	6,7	12,8	24,50					
36. Kr	13,94	24,46	36,8					
37. Rb	4,16	27,36	47					
38. Sr	5,67	10,98	42,8					
39. Y	6,5	12,3	20,4					
54. Xe	12,08	23						

69. Сродство атома к электронам. Энергия E присоединения электрона e к атому X с образованием отрицательного иона, т. е. энергия реакции

$$X + e = X^-$$

при 0°K называется *сродством атома к электрону*. Для галоидов эта величина была определена непосредственно. Для этого измеряли отношение концентраций атомов, ионов и электронов в равновесной смеси при определенных высоких температурах, находили отсюда константу равновесия реакции, а из последней обычными термодинамическими методами вычисляли энергию E этой реакции при 0°K. Таким способом, точность которого не превышает 2—3 *ккал/г-атом*, в недавнее время были найдены величины E, близкие к приводимым в табл. 8.

Более обычным путем для нахождения величин сродства атомов к электронам служит цикл Борна-Габера (1919), состоящий из ряда стадий, энергия которых кроме E известна.

Например, для вычисления сродства атома хлора к электрону можно воспользоваться следующим циклом реакций:

1) $\text{Na(тверд.)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2\text{(газ)} \rightarrow \text{NaCl(тверд.)} + Q$
2) $\text{NaCl(тверд.)} \rightarrow \text{Na}^+\text{(газ)} + \text{Cl}^-\text{(газ)} - U$
3) $\text{Na}^+\text{(газ)} + e \rightarrow \text{Na(газ)} + J$
4) $\text{Cl}^-\text{(газ)} \rightarrow \text{Cl(газ)} + e - E$
5) $\text{Na(газ)} \rightarrow \text{Na(тверд.)} - S$
6) $\text{Cl(газ)} \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2\text{ (газ)} - \frac{1}{2}D$

В результате цикла система возвращается в первоначальное состояние и, согласно § 189, сумма энергий равна нулю:

$$Q - U + J - E - S - \frac{1}{2}D = 0$$

Здесь все величины кроме E известны. Q—это обычная теплота образования NaCl, для которой стандартная таблица (стр. 481) дает 98,3 *ккал/моль*; U—энергия кристаллической решетки NaCl, которая согласно формуле (63) равна 184,0 *ккал/моль*; J—энергия ионизации Na, равная 117,8 *ккал/г-атом* согласно табл. 4; S—теплота возгонки твердого Na, находимая калориметрическим путем или из кривой давления насыщенного пара металла, равная —25,9 *ккал/г-атом*, и D—теплота диссоциации Cl_2, для которой табл. 22 (стр. 234) дает —57 *ккал/моль*. Величины J и E можно считать не зависящими от температуры, если она не слишком высока; остальные значения величин берут для 25°С. Поэтому

указанную величину U, вычисленную для 0°K, нужно уменьшить на работу образования двух *г-ионов* газообразных Na^+ и Cl^- или на $2RT=1{,}2$ *ккал/моль*

$$E=98{,}3-(184{,}0-1{,}2)+117{,}8+25{,}9+28{,}5=$$
$$=87{,}7 \text{ ккал/г-атом}$$

Эту же величину можно получить и из других циклов с участием хлоридов остальных щелочных металлов. В табл. 7 приведены результаты соответствующих вычислений для хлора, дающих в среднем 89,4 *ккал/г-атом.*

Таблица 7

Вычисление сродства хлора к электрону (*ккал/г-атом*)

Соединение	Q	U	J	$-S$	$-\frac{1}{2}D$	E
LiCl	97,6	201,1	123,5	39,0	28,5	88,7
NaCl	98,3	184,0	117,8	25,9	28,5	87,7
KCl	104,4	162,9	99,6	21,3	28,5	92,1
RbCl	105,1	162,1	95,9	18,9	28,5	87,5
CsCl	106,3	153,2	89,2	18,8	28,5	90,8

Величины сродства некоторых атомов к электронам даны в табл. 8. Лишь для галоидов и водорода они известны с точностью до 2—3 *ккал/г-атом*. Присоединение одного электрона

Таблица 8

Сродство атомов к электронам (*ккал/г-атом*)

Атом	Ион	E	Атом	Ион	E
F	F^-	+96,5	O	O^-	около +70
Cl	Cl^-	+89,4		O^{--}	—168
Br	Br^-	+74,5	S	S^-	около +50
J	J^-	+75,4		S^{--}	» —80
H	H^-	+16	N	N^{---}	» —700

к атомам O, S, N и др. сопровождается большим выделением энергии (большие положительные E), но присоединение дальнейших электронов, наоборот, требует большой затраты энергии (большие

отрицательные E), так как после присоединения первого электрона образуется отрицательный ион, отталкивающий следующие присоединяемые электроны.

Присоединение электронов происходит легко (большие положительные E) тогда, когда этот электрон достраивает оболочку атома до восьмиэлектронной оболочки благородных газов. Также и отнятие электрона идет наиболее легко, когда после этого остается та же восьмиэлектронная оболочка (§ 68). К этому важному для теории химической связи стремлению атомов достраивать свои электронные оболочки до оболочек соседних благородных газов мы вернемся в дальнейшем (§ 173).

Следует отметить, что для обеих реакций

$$K = K^+ + e - 99{,}6 \quad \text{и} \quad Cl + e = Cl^- + 88{,}3$$

суммарный тепловой эффект имеет отрицательную величину, т. е. передача электрона от атома калия к атому хлора требует затраты энергии. Если этот процесс тем не менее идет сам собой и ведет к образованию молекулы KCl при встрече обоих атомов, то это происходит потому, что сближение ионов K^+ и Cl^- под влиянием взаимных притяжений их противоположных зарядов до образования молекулы или кристаллической решетки освобождает энергию, с большим избытком компенсирующую затрату энергии на ионизацию. То же можно повторить и относительно соединения других электроположительных металлов с электроотрицательными атомами металлоидов.

Если тем или иным путем определена величина сродства E атома к электрону, то цикл Борна-Габера можно применить для довольно точного вычисления величины энергии U кристаллической решетки (§ 133).

70. Совокупность квантовых чисел. Большинство спектральных линий, кажущихся простыми в приборах с малой разрешающей силой, имеет на самом деле сложное строение. Они состоят из двух или более близких друг к другу линий, образующих дублет, триплет и т. д., или, в общем случае, *мультиплет*. Общеизвестным примером может служить двойная желтая D-линия натрия, обе компоненты которой различаются на 6 Å. Линии мультиплетов, в свою очередь, большей частью состоят из ряда очень близких линий—*спутников*, или *сателлитов*. Все это образует *тонкую структуру* спектральных линий, подробности которой могут быть обнаружены лишь при применении спектральных приборов с очень большой разрешающей силой.

Наличие тонкой структуры указывает на более сложное строение электронных уровней, чем то, к которому приводит изложенная выше элементарная разработка теории Бора. До сих пор мы предполагали, что электроны движутся по круговым орбитам, однозначно характеризуемым единственным *главным квантовым числом* n, и количество спектральных линий не должно превышать числа парных комбинаций этих чисел, отвечающих обеим орбитам, между которыми происходит переход электрона. Однако число линий в тонкой структуре значительно больше.

В действительности движение электронов вокруг ядра надо представлять не круговыми, а эллиптическими орбитами с ядром,

находящимся в одном из фокусов эллипса, подобно движению планет вокруг солнца. Плоское эллиптическое движение, в отличие от кругового, имеет две *степени свободы*, т. е. может быть разложено на два простых составляющих движения, каждое из которых подчиняется законам квантовой теории. Поэтому для характеристики эллиптических орбит уже недостаточно одного квантового условия (27) и недостаточно одного, входящего в это условие главного квантового числа n, а нужно второе добавочное квантовое условие, вводящее второе квантовое число l.

Таким образом, плоское эллиптическое движение характеризуется совокупностью (n, l) двух целых квантовых чисел. Главное квантовое число n может принимать любые целые положительные значения, начиная от единицы, а *побочное квантовое число* l может принимать любые целые положительные значения от $l=0$ до $l=n-1$.

Число n определяет величину большой полуоси эллипса и приблизительную величину энергии E_n электрона на данном n-уровне. У атомов или ионов с одним электроном (H, He^+, Li^{++}) величины энергии E_n для одного и того же n и разных l почти точно одинаковы, и для них остается в силе выражение (29), но у более сложных атомов изменение числа l может влиять на величину энергии не меньше, а иногда и больше, чем изменение числа n.

В круговых орбитах главное квантовое число n определяло орбитральный момент количества движения электрона в единицах $h/2\pi$. В эллиптичесих орбитах величину орбитального момента определяет побочное квантовое число l: этот момент равен $l \cdot h/2\pi$*.

Появление второго квантового числа l значительно увеличивает число дозволенных уровней (орбит). От 1 до n имеется лишь n круговых орбит, а эллиптических орбит имеется $^1/_2\, n(n+1)$. Однако в одноэлектронных атомах или ионах, как указывалось, одинаковым n отвечают одинаковые энергии, даже при разных l, т. е. каждому n соответствует n энергетически совпадающих уровней (от $l=0$ до $l=n-1$). Такие уровни называют n-кратно *вырожденными*.

Вырождение в некоторой степени устраняется тем, что электрон в разных частях эллипса имеет разные скорости. Согласно (5) этому отвечают разные массы. Такая релятивистская поправка была внесена Зоммерфельдом (1916). Она приводит к тому, что каждый n-уровень расщепляется на подуровни с разными l, которые энергетически близки друг к другу, но все же не совпадают. Этим путем Зоммерфельд количественно объяснил тонкую структуру в спектрах H и He^+.

---

* Квантовая механика дает для этого момента величину $\sqrt{l(l+1)}$ в единицах $h/2\pi$.

Для более сложных атомов или ионов указанная поправка оказалась недостаточной. Гаудсмит и Уленбек (1925) дали правильное общее решение, приписав электрону третью степень свободы и объяснив ее вращением электрона вокруг собственной оси. Эта степень свободы получила название *спина* (по-английски spin—вращение) с угловым моментом $\pm {}^1/_2$ в единицах $h/2\pi$ (знак определяет направление вращения). Позднее Дирак (1927) дал релятивистское обобщение уравнения Шредингера, из которого как наличие спина, так и поправка Зоммерфельда вытекают автоматически. Это устранило необходимость в фиктивном представлении о вращающемся электроне. Таким образом, в теорию атома было внесено третье, *спиновое квантовое число* $s = \pm {}^1/_2$.

Вместо спинового квантового числа s удобнее пользоваться *внутренним квантовым числом* j, представляющим собой сумму $l + s = l \pm {}^1/_2$ побочного и спинового квантовых чисел. Из сказанного следует, что j измеряет суммарный момент электрона на эллиптической орбите в единицах $h/2\pi$*. Это квантовое число может принимать лишь полуцелые положительные значения (${}^1/_2$, ${}^3/_2$, ${}^5/_2$ и т. д.), и таких значений возможно два: $j_1 = l + {}^1/_2$ и $j_2 = l - {}^1/_2$, в зависимости от направления спина. Это вызывает расщепление каждого (n, l)-уровня на два близких подуровня (дублетное расщепление).

В настоящее время принято следующее обозначение электронных уровней. Квантовое число l обозначается буквами, происхождение которых объяснено ниже:

$l = 0$	1	2	3	4
s	p	d	f	g

Главное квантовое число n ставится перед буквой**, а после нее, в виде индекса внизу, ставится внутреннее квантовое число j. Кроме того, обычно еще обозначают мультиплетность уровня цифрой слева от буквы наверху. Например, $3^2p_{1/2}$ означает уровень $n = 3$, $l = 1$, $j = {}^1/_2$ с дублетным расщеплением***.

Совокупность трех квантовых чисел недостаточна для полной характеристики электрона в атоме. При наличии внешнего поля плоскости эллиптических орбит ориентируются, давая определенные дискретные углы с направлением поля так, что проекция пол-

---

* Квантовая механика дает для этого момента величину $\sqrt{j(j+1)}$ в единицах $h/2\pi$.

** Иногда уровни $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$ обозначают буквами $K, L, M, N \ldots$ (§ 79).

*** Для атомов или ионов с одним электроном мультиплетность всегда равна 2, кроме s-уровней, для которых она равна единице, так как при $l = 0$ число $j = l \pm {}^1/_2$ имеет лишь одно положительное значение $+{}^1/_2$. Однако для единства обозначений и в этом случае пишут ${}^2s$, а не ${}^1s$.

ного момента j (в единицах $h/2\pi$) равна целому числу m (в тех же единицах). Этим вводится четвертое, *магнитное квантовое число* m, которое может принимать любые, отличающиеся на единицу положительные или отрицательные значения между $-j$ и $+j$. Это дает $2j+1$ значений для каждого j, а всего $2n^2$ значений числа m.

В отсутствие поля все m-уровни с одинаковыми n, l и j энергетически совпадают, но магнитное или электрическое поле устраняет это вырождение, что ведет к расщеплению спектральных линий в магнитном поле (*эффект Зеемана*) и в электрическом поле (*эффект Штарка*). Все детали обоих эффектов могут быть вычислены в полном согласии с опытом.

Таблица 9

Уровни энергии для атома с одним валентным электроном при $n=1$ и $n=2$

n	l	j	m	Обозначение	Рентгеновский уровень
1	0	$1/2$	$-1/2$	$1^2s_{1/2}$	K
	0	$1/2$	$+1/2$		
2	0	$1/2$	$-1/2$	$2^2s_{1/2}$	L_{I}
	0	$1/2$	$+1/2$		
	1	$1/2$	$-1/2$	$2^2p_{1/2}$	L_{II}
	1	$1/2$	$+1/2$		
	1	$3/2$	$-3/2$	$2^4p_{3/2}$	L_{III}
	1	$3/2$	$-1/2$		
	1	$3/2$	$+1/2$		
	1	$3/2$	$+3/2$		

В итоге электрон в атоме характеризуется совокупностью четырех квантовых чисел n, l, j и m, из которых первые два имеют преобладающее значение для характеристики энергетических уровней.

В табл. 9 даны все возможные уровни и подуровни в одноэлектронных атомах с их обозначениями для $n=1$ и $n=2$.

В атомах или ионах с более чем одним внешним (валентным) электроном моменты и вместе с ними квантовые числа l, j и m суммируются по правилу сложения векторов. Результирующие Σl, Σj и Σm обозначают прописными буквами L, J и M. Для L вместо обозначений s, p, d, f, g применяются прописные S, P, D, F, G.

В атомах или ионах, имеющих несколько валентных электронов, спины складываются с их знаками, и общее спиновое квантовое число

$$\sigma = \sum \left(\pm \frac{1}{2}\right)$$

Наибольшая его величина, когда все спины одного знака, равна, очевидно, $\mu/2$, где μ—число валентных электронов. Для внутреннего квантового числа J возможны значения от $L+\sigma$ до $L-\sigma$, смотря по направлениям спинов,— всего $2\sigma+1$ или $\mu+1$ значений. Отсюда важное правило: высшая мультиплетность уровня на единицу больше числа валентных электронов, или максималь-

ной химической валентности. Так как поворот каждого спина изменяет σ на единицу, то возможны лишь четные мультиплеты (при нечетной валентности) или лишь нечетные мультиплеты (при четной валентности). Например, все уровни H, Na, K, ... ($\mu=1$)—дублетные, уровни Ca, Sr, ... ($\mu=2$) — простые (сингулетные) или триплетные, уровни Al, Zn,... ($\mu=3$) — дублетные или квартетные.

В § 56 указывалось, что не только электроны, но и атомные ядра обладают спином. Это создает небольшой добавочный момент и дальнейшее, с трудом обнаруживаемое расщепление подуровней, ведущее к появлению сверхтонкой структуры спектральных линий. Спин ядра вводит добавочно пятое, *ядерно-спиновое квантовое число* k, влиянием которого на энергетические уровни можно обычно пренебрегать.

Наиболее яркие линии в спектрах водородоподобных атомов щелочных металлов (с одним валентным электроном) принадлежат следующим четырем сериям, символически представленным в виде разности двух (n, l)-термов (если не учитывать подуровней с разными j):

Главная серия (principal)	$\bar{\nu} = 1s - mp$	$(m \geqslant 2)$
II побочная серия (sharp)	$\bar{\nu} = 2p - ms$	$(m \geqslant 2)$
I побочная серия (diffuse)	$\bar{\nu} = 2p - md$	$(m \geqslant 3)$
Фундаментальная серия (fundamental)	$\bar{\nu} = 3d - mf$	$(m \geqslant 4)$

Английские названия в скобках поясняют происхождение букв s, p, d, f для обозначения побочного квантового числа l.

71. Правила запрета. Многообразию уровней и подуровней должно было бы отвечать огромное количество спектральных линий. Однако некоторые электронные переходы имеют крайне малую вероятность и соответствующие им спектральные линии не наблюдаются. Правила, определяющие такие запрещенные переходы, были сначала найдены эмпирическим путем, а затем объяснены квантовой механикой (§ 74). Эти *правила запрета* следующие: для n возможны любые изменения, L или l может изменяться лишь на ± 1 и переходы с неизменным l запрещены*, J или j и m или M могут изменяться на ± 1 или оставаться неизменными.

Так, переходы $D \to S$ ($\Delta L=2$) или $F \to P$ ($\Delta L=2$) запрещены при любых n, но переходы $D \to P$ или $P \to S$ ($\Delta L=1$) возможны. Переход $D_{5/2} \to P_{1/2}$ ($\Delta J=2$) невозможен, но переходы $D_{5/2} \to P_{3/2}$ или $D_{3/2} \to P_{1/2}$ ($\Delta J=1$), или $D_{3/2} \to P_{3/2}$ ($\Delta J=0$) возможны.

Для иллюстрации применения схемы уровней и подуровней рассмотрим сравнительно простой пример тонкой структуры первой линии H_α серии Бальмера у атомного водорода, отвечающей переходу от $n=3$ к $n=2$. На рис. 25 изображены оба эти уровня с подуровнями. Последние даны в определенном масштабе, но расстояние между $n=3$ и $n=2$ в этом масштабе должно было бы быть равным 700 *м*. Подуровни с одинаковыми n и j, но разными l в этом случае совпадают; они условно изображены двумя разделенными прямыми. Пунктиром обозначена запрещенная линия $\Delta j = 2$.

Внизу чертежа изображена тонкая структура линии $H\alpha$ так, как она наблюдается в мощном спектрографе. В согласии со схемой уровней она состоит из дублета I и II, компоненты которого образованы 2 и 3 линиями тонкой

* В многоэлектронных атомах возможны также переходы с неизменным L.

структуры. Расстояние в дублете равно 0,318 $см^{-1}$ в волновых числах (вычисляется по Бору: 0,328 $см^{-1}$) или 0,142 Å в длинах волн (сама H_α-линия имеет $\bar{\nu} = 15233$ $см^{-1}$ или $\lambda = 6564,7$ Å).

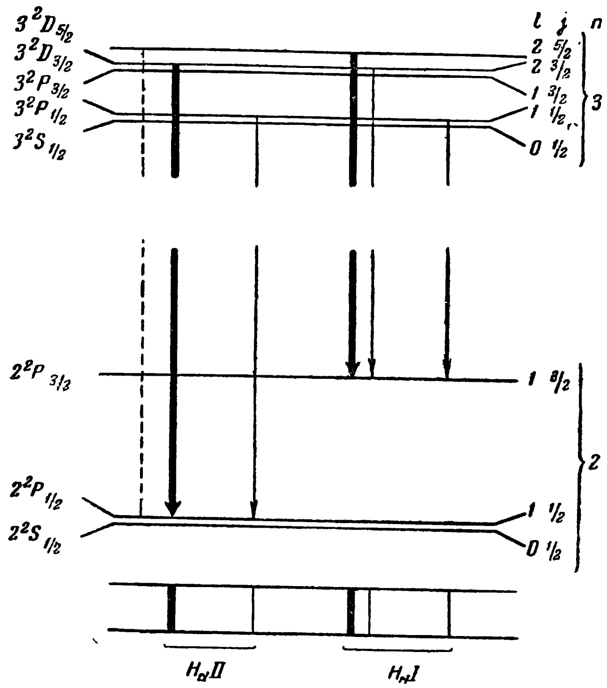


Рис. 25. Тонкая структура линии H'_α.

72. Атом Бора в свете квантовой механики. Теория Бора создавалась до появления квантовой механики. Она основана на механической модели, при расчете которой законы классической физики были дополнены квантовыми ограничениями (первый постулат Бора). В этой модели электроны движутся по точно заданным эллиптическим орбитам и не могут занимать промежуточных положений между этими квантовыми орбитами. Такое точное описание противоречит современной квантовой механике. Действительно, как было показано в § 31 в общем виде и на числовом примере, соотношение неопределенности, лежащее в основе квантовой механики, исключает возможность точно заданных электронных орбит в атоме. Электрон может при своем движении находиться на любом расстоянии от ядра, и орбиты Бора—это лишь те места, где его пребывание наиболее вероятно и где мы его чаще всего встречали бы, если бы могли следить за его движением.

Атом Бора представляет собой лишь удачную модель, не отвечающую, однако, физической реальности.

Применение таких моделей допустимо и полезно, если это приводит к правильным результатам. Физика знает много примеров их плодотворности. Например, уравнения электромагнитной теории света выводят из механических свойств эфира как абсолютно твердой (совершенно упругой) среды, хотя и фиктивной.

Однако применимость модели, если она не отвечает реальности, ограничена. Рано или поздно, при дальнейшем развитии науки, такая модель перестает быть плодотворной и наталкивается на противоречия с опытом. Так было с моделью абсолютно твердого эфира и так произошло позже с моделью атома Бора. Она оказалась недостаточной для детального описания тонкой структуры спектров, даже в таком сравнительно простом случае, как атом водорода. Тем не менее, в известных границах простая и наглядная модель атома Бора может и должна быть сохранена как достаточное для многих случаев приближение.

Другая уязвимая сторона теории Бора заключается в том, что в ее основе лежат два произвольные постулата, оправдание которых находится лишь в их согласии с опытом. При дальнейшем развитии учения о спектрах они оказались недостаточными для объяснения всех опытных данных и их пришлось дополнять другими эмпирическими коррективами в виде спина электрона, правил запрета и т. д.

Квантовая механика полностью устраняет этот произвол. Постулаты Бора и все дополнения к ним получаются из нее автоматически без всяких иных допущений и предположений, кроме тех, которые лежат в самой сущности квантовой механики и которые, как уже подчеркивалось, покоятся на надежной экспериментальной основе. Этот путь представляет собой точное и полное решение задачи о строении атома и об атомных спектрах, правда математически значительно более сложный, чем теория Бора.

Квантово-механическая картина атома была качественно описана в § 32.

73. Применение квантовой механики. Квантово-механическая теория атома может здесь быть рассмотрена лишь в общих чертах без математических выводов.

Уже первоначальная примитивная теория де-Бройля была крупным успехом по сравнению с теорией Бора, так как она сделала излишним постулирование первого условия Бора, выводя его как следствие из общих квантово-механических принципов. Рассмотрим некоторую стационарную боровскую орбиту радиуса a. Длина ее равна $2\pi a$. Для того чтобы на этой орбите электрон двигался стационарно, необходимо, чтобы его фазовая волна на ней точно укладывалась целое число n раз. Это условие стационарности очевидно и оно давно известно в гидродинамике. Длина фазовой волны, согласно соотношению (15) де-Бройля, $\lambda = h/mu$. Таким образом, орбита будет стационарной, если $n\lambda = 2\pi a$, или

$$a u = \frac{nh}{2\pi m}$$

(u—линейная скорость и m—масса электрона). Это выражение точно совпадает с тем, которое дает теория Бора (произведение a и u в § 62) с помощью ее первого постулата.

Непосредственное и общее решение, свободное от всяких дополнительных гипотез, дает уравнение (16) Шредингера. Потенциальная энергия U электрона в атоме водорода на расстоянии a от ядра равна согласно закону Кулона $-e^2/a$, что превращает уравнение Шредингера в

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{a}\right)\psi = 0$$

Это уравнение содержит в качестве переменных амплитуду ψ фазовой волны и общую энергию E электрона. Как указывалось в § 30, физический смысл имеют лишь те решения его, для которых величина ψ остается во всем пространстве конечной, непрерывной и однозначной. При решении надо соблюдать условие нормирования (см. § 32). Решение математически довольно сложно, и мы ограничимся лишь изложением конечного результата*.

Оказывается, что упомянутым условиям для ψ отвечают лишь некоторые определенные дискретные отрицательные значения для энергии:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

точно совпадающие с дискретными уровнями теории Бора (§ 62).

Более детальное исследование показывает, что одно и то же значение E может быть получено при разных комбинациях двух целых чисел n и l. Если бы вместо уравнения Шредингера мы применили более общее релятивистское уравнение Дирака, то в решение вошло бы и третье квантовое число j. Наконец, если бы мы приняли во внимание влияние внешнего поля, то нужно было бы в уравнении Шредингера ввести соответствующие поправочные слагаемые в значение потенциальной энергии. Это усложняет решение, но дает точно совпадающие с опытом результаты. При этом в решении появляется четвертое квантовое число m.

Разным значениям E_n отвечают разные *характеристические функции* ψ_n, удовлетворяющие уравнению Шредингера. Они зависят также и от расстояния a_n от ядра. При этом максимальные значения для $4\pi a_n^2 |\psi_n|^2$ отвечают тем расстояниям a_n, которые совпадают с боровскими орбитами. Так как $|\psi_n|^2$ измеряет вероятность пребывания электрона в данном элементе объема, то $4\pi a_n^2 |\psi_n|^2$ дает вероятность его пребывания в шаровом слое между радиусами a_n и a_n+1. Таким образом, в согласии с уже описанной выше квантово-механической картиной строения атома, боровские орбиты — это те расстояния от ядра, на которых электрон чаще всего пребывает.

Дальнейшие детали, равно как и применения уравнения Шредингера к более сложным системам, чем атом водорода, здесь не излагаются.

74. Изучение спектральных линий. Не только первый, но и второй основной постулат Бора [условие частот (32)] может быть получен из квантовой механики без дополнительных гипотез.

Можно показать, что для двух квантовых состояний n и m атома водорода амплитуды фазовых волн ψ, удовлетворяющие уравнению Шредингера, имеют вид:

$$\psi_n = c_n e^{\frac{2\pi i E_n t}{h}} \quad \text{и} \quad \psi_m = c_m e^{\frac{2\pi i E_m t}{h}}$$

где c_n и c_m—постоянные, t—время и $i = \sqrt{-1}$.

* См. литературу, указанную в сноске на стр. 55.

Так как

$$|\psi_n|^2 = \psi_n\bar{\psi}_n = c_n^2 \quad \text{и} \quad |\psi_m|^2 = \psi_m\bar{\psi}_m = c_m^2$$

то вероятности $|\psi_n|^2$ и $|\psi_m|^2$ пребывания электрона в каждом из обоих состояний n и m не зависят от времени· электрон пребывает в них стационарно. В этих состояниях он вращается, не излучая, так как плотность заряда $e|\psi|^2$ остается в них постоянной, а излучение непременно связано с изменением электромагнитного поля.

В момент перехода электрона от одного стационарного энергетического состояния в другое $m \to n$ можно считать, что электрон одновременно находится в обоих состояниях и вероятность его пребывания в этом промежуточном состоянии попрежнему определяется произведением $\Psi\bar{\Psi}$ из Ψ-функции электрона в этом промежуточном состоянии на комплексно сопряженную с ней величину. Эту Ψ-функцию надо образовать по правилам квантовой механики из линейной комбинации функций ψ_m и ψ_n обоих состояний. Вычисление показывает, что тогда $\Psi\bar{\Psi}$ уже не постоянно, а изменяется во времени, пульсируя с частотой

$$\nu = \frac{E_m - E_n}{h}$$

С той же частотой пульсирует и плотность заряда, а это, в свою очередь, согласно законам классической электродинамики служит причиной излучения электромагнитной волны той же частоты. Таким образом, при переходе из одного состояния в другое электрон излучает свет частоты ν, причем $h\nu = E_m - E_n$, что совпадает с условием частот Бора.

Произведения $c_m c_n$ определяют вероятности соответствующих переходов. Если довести расчет до конца, то оказывается, что для некоторых переходов эти произведения равны нулю или очень малы. Такие переходы точно совпадают с теми, которые исключаются эмпирическими правилами запрета, перечисленными в § 71. Для дозволенных переходов соотношение их вероятностей отвечает соотношению интенсивностей спектральных линий, опять-таки в полном согласии с опытом.

75. Аналитические применения спектроскопии. С тех пор как Бунзен и Кирхгофф (1867) впервые применили линейчатые эмиссионные спектры для аналитических целей, этот метод качественного и количественного определения элементов получал все более расширяющееся применение. С его помощью был открыт ряд новых элементов (Rb, Cs, Tl, In, Ga, элементы нулевой группы), на нём основаны наши знания о химическом составе и температуре небесных тел, лежащие в основе современной астрофизики, а в последнее время он стал очень распространенным и часто незаменимым методом анализа металлов, минералов, биологических продуктов и т. д.

Для качественного спектрального анализа подбирают наиболее интенсивные, резкие и устойчивые линии элементов, называемые *последними линиями*, так как при уменьшении количества определяемого элемента они исчезают последними. Уже исчезновение той или иной из этих линий может дать указания о порядке величины содержания данного элемента в исследуемой пробе, но для количественных выводов нужны более точные методы. Чувствительность спектрального анализа очень велика. С его помощью можно находить в благоприятных случаях $10^{-7}-10^{-8}$ *г* (и даже меньше) некоторых элементов.

Для количественного спектрального анализа пользуются тем фактом, что в довольно широких пределах яркость спектральных линий изменяется правильным образом с изменением концентрации. Однако так как эта яркость сильно зависит и от таких изменчивых причин, как режим пламени, дуги,

или искры, излучающих исследуемый спектр, то приходится применять приемы, исключающие эти случайные факты.

Большей частью пользуются теми или иными видоизменениями метода гомологических пар. Сущность его заключается в том, что если, например, нужно определять количество небольшой примеси элемента А к избытку элемента В (например, легирующей примеси к железу в специальных сталях), то подбирают ряд пар соседних возможно близких друг к другу линий обоих элементов, имеющих равную интенсивность при определенных, заранее найденных концентрациях А в В. Так как колебания в режиме источника света приблизительно одинаково отражаются на обеих линиях пары, то соотношение интенсивностей обеих линий от них мало зависит. Интенсивности сравнивают или визуально (непосредственно через окуляр или на фотографии) или значительно более точно—фотометрируя фотографию спектра тем или иным путем (лучше всего, применяя фотоэлемент с автоматически регистрирующим измерителем фототока). В последнем случае можно достигнуть точности в несколько процентов от содержания анализируемого элемента, если это содержание лежит в границах 0,001—1%; при малых содержаниях это значительно превосходит точность химического анализа. Перед последним спектральный анализ имеет ряд важных преимуществ. Помимо высокой чувствительности эти преимущества заключаются в простоте и быстроте определений, возможности ограничиваться минимальными количествами проб, анализировать отдельные части готовых изделий без их повреждения и др.*.

В СССР работы Г. С. Ландсберга, С. Л. Мандельштама и ряда других ученых дали новые ценные и получившие широкое распространение методы анализа для промышленности.

Г. Рентгеновские спектры**

76. Рентгеновские лучи. Рентгеновские лучи занимают в спектре коротковолновую область, примерно от 20 до 0,05 Å, расположенную между ультрафиолетовыми лучами и γ-лучами радиоактивного излучения. Обычным их источником служит обратный фотоэлектрический эффект, т. е. возбуждение излучения при ударах быстрых электронов о металлические и другие поверхности. В соответствии с малыми длинами волн частоты рентгеновских лучей очень велики и эти лучи состоят из больших фотонов с энергией 10^{-7}—10^{-10} *эрг*. Поэтому для их возбуждения электроны должны нести кинетическую энергию такого же порядка величины, т. е. иметь достаточную скорость. Легко вычислить, что для этого поле, ускоряющее электроны, должно иметь напряжение порядка от тысяч до сотен тысяч вольт. Более медленные электроны возбуждают при обратном фотоэлектрическом эффекте излучение, лежащее в ультрафиолетовой или видимой области.

---

* Описание спектральных методов и приборов, получивших большое распространение в разных отраслях промышленности, можно найти в специальных руководствах, например: С. Л. Мандельштам, Введение в спектральный анализ, 1946, А. Н. Филиппов, Спектральный анализ, 1938.

** См. литературу к § 119, а также Г. Хевеши, Рентгенохимический анализ и его применения, 1940; М. Е. Корсунский, Физика рентгеновых лучей, 1936.

В обыкновенной рентгеновской трубке (рис. 26) поток электронов в виде катодного излучения, возникающий при тихом разряде высокого напряжения в рентгеновском вакууме (10^{-8} *мм* рт. ст.), направляется на металлическое зеркальце, соединенное с анодом, называемое антикатодом.

В более современных трубках Кулиджа (рис. 27) и разных их видоизменениях источником электронов служит раскаленная вольфрамовая нить. Электроны, пройдя ускоряющее поле между нитью и анодом, направляются, как и в обычных рентгеновских

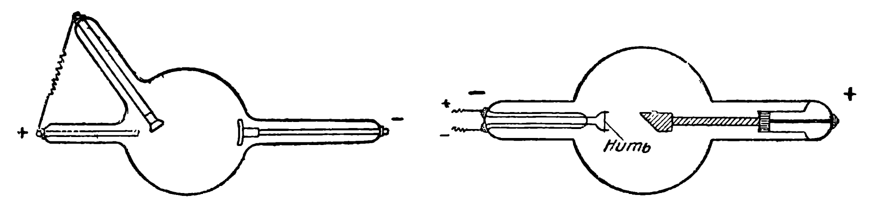


Рис. 26. Трубка Рентгена. Рис. 27. Трубка Кулиджа.

трубках, на зеркальце антикатода. В этих трубках вакуум должен быть возможно более высоким.

Для разложения рентгеновских лучей в спектр не пригодны ни призмы, ни обыкновенные диффракционные решетки, применяемые для спектроскопии лучей с более длинными волнами. Как известно, для получения хороших спектров от диффракционных решеток расстояния между штрихами в последних должны быть одного порядка величины с длинами волн. Если для видимого света достаточно сотен и тысяч штрихов на 1 *мм*, то для рентгеновских лучей их нужно миллионы и более. Такие решетки невозможно искусственно изготовить. В 1911 г. Лауэ предложил в качестве диффракционных решеток для рентгеновских лучей применять грани кристаллов, в которых расстояние между соседними центрами рассеяния (ионы, атомы или молекулы) имеют как раз требуемую величину порядка 10^{-8} *см*. Действительно можно наблюдать интерференцию рентгеновских лучей при прохождении их сквозь кристаллы. Этим путем была доказана волновая природа рентгеновских лучей. Открытие Лауэ положило начало *рентгеноспектроскопии* с ее разнообразными важными применениями.

77. Рентгеновская спектроскопия. Угол отражения φ рентгеновского луча от системы плоскостей в решетке кристалла, параллельных одной из его возможных граней, связан с длиной волны λ обыкновенной диффракционной формулой (вывод которой дается в § 120):

$$k\lambda = 2d \cdot \sin\varphi$$

где d—постоянная решетки, т. е. расстояние между ее штрихами (в данном случае—между соседними плоскостями кристаллической решетки), и k—целое число. Значению $k=1$ отвечает наиболее интенсивный спектр 1-го порядка. Значениям $k=2, 3, \ldots$ соответствуют спектры высших порядков, интенсивность которых быстро убывает.

Если межплоскостное расстояние d известно, то по углу отражения φ можно находить длины волн λ. На этом основан рентгеноспектральный анализ (см. ниже). Наоборот, при заданной λ угол отражения позволяет найти величину d, характеризующую

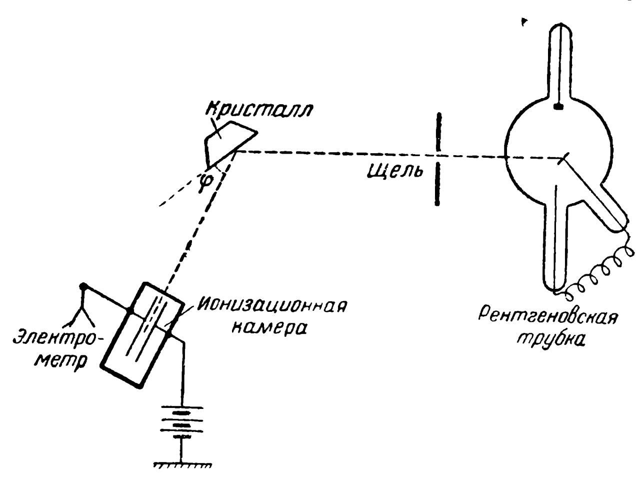


Рис. 28. Схема рентгеновской спектроскопии

строение кристаллической решетки. На этом основан рентгеновский структурный анализ, рассматриваемый в § 119—124 и в § 148.

Принципиальная схема обычной установки для рентгеновской спектроскопии (метод Брэггов) изображена на рис. 28. Щель выделяет узкий пучок из лучей, испускаемых антикатодом рентгеновской трубки. Этот пучок отклоняется в кристалле и направляется в ионизационную камеру. Последняя представляет собой заряженный конденсатор, соединенный с электрометром. Попадая в слой газа между пластинками конденсатора, рентгеновские лучи ионизуют его, отчего газ приобретает проводимость, регистрируемую электрометром. Сила тока, возникающего при этом между пластинками конденсатора, зависит от интенсивности излучения. Ионизационная камера вращается вокруг кристалла (или кристалл вращается вокруг оси). Максимумы отбросов электрометра получаются при углах φ, соответствующих дифракционной формуле. Вместо ионизационной камеры можно применять счетчик Гейгера (§ 51). Еще чаще ионизационную камеру заменяют фотографической пленкой. При вращении кристалла на пленке получаются изображения щели в виде параллельных линий, сходных с фотографиями обычных оптических спектров, получаемых в спектрографах.

Межплоскостное расстояние d решетки может быть вычислено из плотности и строения кристалла, как описано в § 120, или же может быть найдено

с помощью диффракционной формулы по углу отражения φ луча известной длины волны λ. Величина d имеет, конечно, различные значения для кристаллов различных веществ и для разных граней одного и того же кристалла.

Рентгеновский спектр состоит из сплошного фона (непрерывный ряд λ с коротковолновой границей, зависящей от скорости электронов, ударяющихся об антикатод), на который накладывается *характеристический линейчатый спектр* из нескольких линий, длины волн которых характерны для вещества антикатода.

Строение характеристического спектра значительно проще строения линейчатых спектров видимых и ультрафиолетовых лучей. Он состоит из нескольких серий, каждая из которых содер-

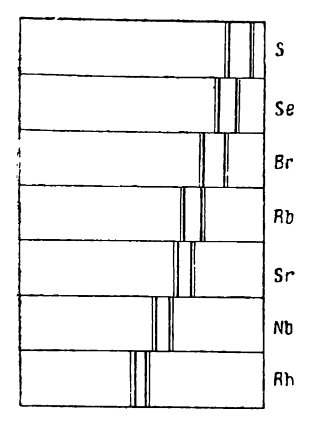


Рис. 29. Рентгеновские спектры.

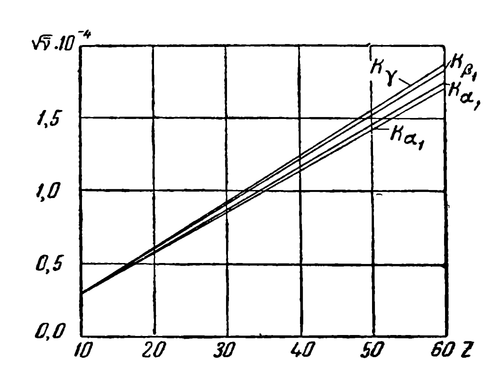


Рис. 30. Зависимость частот K-серии от порядкового номера.

жит несколько линий с не очень сложной тонкой структурой, K-серия (наиболее коротковолновая) состоит из 3 групп линий (K_α, K_β, K_γ), L-серия из 6—7 групп линий, M-серия из 3—4 групп линий и т. д. Это строение повторяется у всех элементов, причем весь спектр сдвигается в направлении коротких волн при переходе от элементов с меньшим порядковым номером к элементам с более высоким порядковым номером.

На рис. 29 схематически изображены K-серии нескольких элементов.

78. Закон Мозли и теория рентгеновских спектров. Смещение линий характеристического рентгеновского спектра при переходе от одних элементов к другим подчиняется важному закону, открытому Мозли (1914): корень квадратный из частоты одной и той же линии линейно растет с порядковым номером элемента. Наиболее точно этот закон соблюдается для линий K-серии. На рис. 30 показана зависимость квадратного корня из волнового числа (частоты, деленной на скорость света) от порядкового номера Z

для четырех линий K-серии. Во всех этих случаях зависимость выражается прямыми. Для линий L-серии соответствующие кривые несколько отступают от прямых, и эти отступления еще больше для линий высших серий.

Большое значение закона Мозли заключается в том, что он впервые позволил непосредственно и достоверно найти порядковые номера элементов*, доказать, что они точно соответствуют последовательности элементов в периодической системе Менделеева и указать на клетки ее, остававшиеся незаполненными. Для последних закон Мозли точно указал строение характеристических рентгеновских спектров, что привело к открытию двух элементов из шести остававшихся необнаруженными между водородом и ураном: гафния № 72 (найденного в циркониевых рудах) и рения № 75 (найденного в платиновых металлах).

Закон Мозли объясняется рассмотренной выше теорией спектров Бора. Подобно тому, как линии оптических видимых и ультрафиолетовых спектров элементов возникают в результате перескоков внешних электронов с более высоких уровней на более низкие, линии характеристического рентгеновского спектра возникают в результате таких же перескоков внутренних, более близких к ядру электронов. Это объясняет характерные различия между оптическими и рентгеновскими спектрами. Первые обнаруживают периодичность строения (например, сходство спектров всех щелочных или всех щелочноземельных металлов), объясняемую сходством строения внешней оболочки электронов. Такая периодичность отсутствует во внутренних слоях электронов; поэтому ее нет и в рентгеновских спектрах. Оптические спектры испытывают большие изменения при соединении атомов в молекулы, так как при этом строение внешних слоев электронной оболочки изменяется. Однако внутренние электроны, а тем более атомное ядро, при химических процессах не затрагиваются, так как они экранированы от внешних воздействий слоем наружных электронов. В соответствии с этим на рентгеновские спектры мало влияют изменение агрегатного состояния элемента и его переход в то или иное соединение с другими элементами. Наконец, рентгеновские спектры значительно проще оптических потому, что для внутренних электронов предоставлено меньше возможностей перескока, чем для внешних, ввиду того что бо́льшая часть внутренних уровней уже занята другими электронами. Теория Бора также легко объясняет, почему перескоки внутренних электронов дают значительно более коротковолновое излучение, чем перескоки внешних электронов. Действительно, как было показано в § 62, энергия уровней обратно пропорциональна квадрату главного квантового числа n. Поэтому разность двух соседних уровней тем больше, чем меньше n. Внутрен-

* Другой менее универсальный и более сложный путь описан в § 40.

ним электронам отвечают уровни с малыми n, и согласно условию частот (32) их переходам отвечают более крупные фотоны $h\nu$, т. е. более коротковолновое излучение.

Вычисление частот рентгеновских спектров совпадает с показанным в § 65 для оптических спектров, со следующим, однако, изменением. Действие внутренних слоев электронной оболочки на электроны, ответственные за рентгеновские спектры, экранирует заряд ядра, что дает такой же результат, как уменьшение этого заряда. Поэтому в формулу (33) вместо истинного числа зарядов ядра Z (равного порядковому номеру элемента) надо ввести эффективное (уменьшенное) число зарядов $Z-a$, что приводит к формуле:

$$\bar{\nu} = R_0 (Z-a)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

в которой попрежнему R_0—постоянная Ридберга, n—главное квантовое число той орбиты, на которую переходит электрон, и m — главное квантовое число той более высокой орбиты, которую он покидает. Эта формула находится в согласии с законом Мозли.

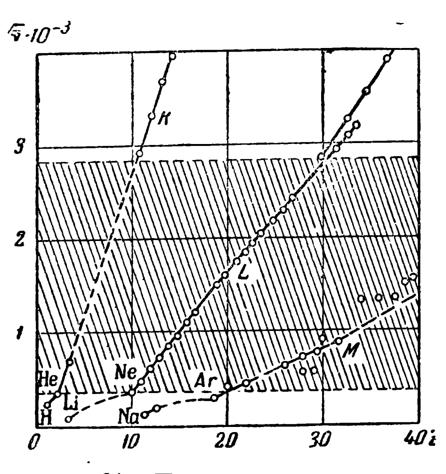


Рис. 31. Переход от оптических спектров к рентгеновским.

Для K-серии ($n=1$) величина a приблизительно равна единице, так что линии этой серии отвечают формуле

$$\bar{\nu} = R_0 (Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2}\right) \qquad (m=2, 3, \ldots)$$

Для L-серии ($n=2$) можно положить $a=7,4$

$$\bar{\nu} = R_0 (Z-7,4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right) \qquad (m=3, 4, \ldots)$$

однако a не остается вполне постоянным, что приводит к упомянутому небольшому нарушению закона Мозли.

Для высших серий a не может быть выражено сколько-нибудь постоянным числом.

K-серия отвечает серии Лаймана в спектре водорода, L-серия—серии Бальмера, M-серия—серии Пашена и т. д. (с измененным Z). По мере увеличения Z эти линии сначала перемещаются в трудно доступную измерениям область между ультрафиолетовым и рентгеновским спектрами (заштрихованная область на рис. 31), затем выходят в рентгеновскую область (начиная с $Z=11$ для K-серии, $Z=30$ для L-серии и т. д.).

79. Систематика рентгеновских спектров. Внутренние электроны, принимающие участие в образовании рентгеновских спектров, располагаются на шести основных уровнях, которые обозначаются буквами латинского алфавита. Им отвечают следующие главные квантовые числа n:

	K	L	M	N	O	P
$n=$	1	2	3	4	5	6

В зависимости от остальных квантовых чисел эти уровни расщепляются на подуровни, число которых равно:

K	L	M	N	O	P
1	3	5	7	5	3

Эти подуровни обозначаются индексами внизу справа, например: L_{I}, L_{II}.

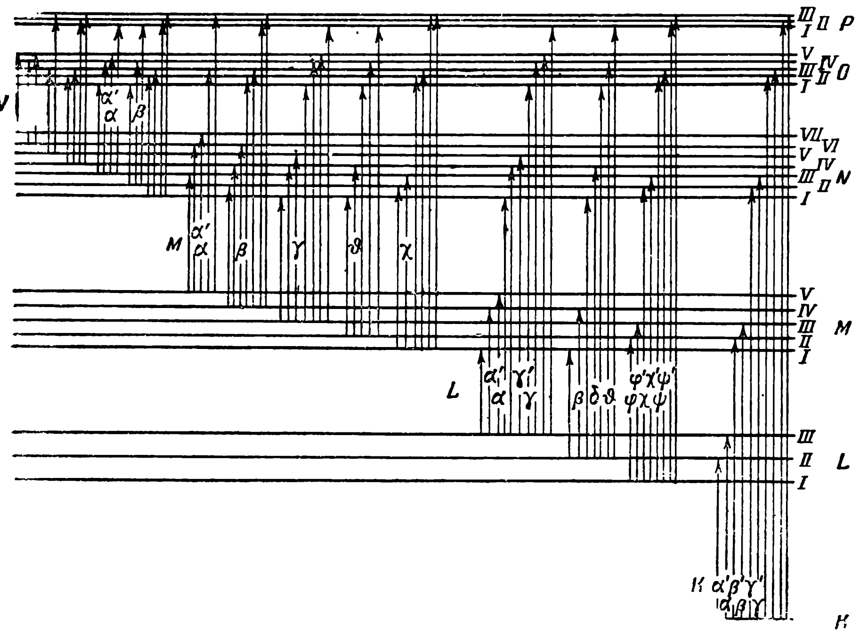


Рис. 32. Схема рентгеновских уровней и спектров.

Малое число O- и P-подуровней объясняется тем, что они не заняты достаточным количеством электронов: на N-уровне последние появляются лишь начиная с четвертого периода периодической системы (K, $Z=19$); на O-уровне—с пятого периода (Pb, $Z=37$) и на P-уровне—с шестого (Cs, $Z=55$). Начиная с $Z=87$, новые электроны (один или два) располагаются на седьмом Q-уровне, о строении которого сведения еще не достоверны.

Линии рентгеновских спектров появляются в результате переходов электронов от одних из этих уровней к другим. Эти переходы ограничены теми же четырьмя правилами запрета, которые были изложены в § 71. Полная схема уровней и главные линии рентгеновского спектра (кроме Q-серии) изображены на рис. 32.

80. Применение рентгеноспектроскопии. Оставляя пока в стороне вопрос о применении рентгеновских лучей для изучения структур, остановимся коротко на качественном и количественном анализе с помощью рентгеновских спектров. Как и обычные линейчатые спектры, последние могут быть применены для открытия разных тяжелых элементов по положению линий. Наиболее характерны линии K_α, K_β, L_α и L_β, с тонкой структурой которых можно часто не считаться. Обычно исследуемое вещество помещают в разборную рентгеновскую трубку в виде антикатода; часто удобнее изучать спектр поглощения, получаемый при пропускании непрерывного спектра рентгеновской трубки (который накладывается на ее линейчатый спектр) через слой исследуемого вещества. Применение рентгеновских спектров для количественного анализа основано на сравнении интенсивностей линий с эталонными образцами или с линиями других элементов, прибавляемых к образцу в определенной пропорции. Перед обычным спектральным анализом рентгеновский анализ имеет преимущество большей чувствительности и более легкой расшифровки спектрограмм ввиду сравнительной простоты рентгеновских спектров.

Д. Периодическая система элементов Менделеева*

81. Периодичность свойств и порядковые номера элементов. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева (1869) в течение уже почти 80 лет служила и продолжает служить основой систематики элементов и их соединений, а также базой открытия новых элементов и многих других важнейших открытий в разных областях естествознания. Она достаточно известна читателям из курса общей химии. Здесь мы ограничимся рассмотрением ее связи со строением электронных оболочек атомов**.

Менделеев расположил элементы в последовательности возрастающих атомных весов, которые он считал основным признаком, определяющим свойства элементов. Оказалось, что физические и химические свойства элементов закономерно повторяются через правильные промежутки. Для того чтобы сохранить периодичность, нужно было, однако, поменять местами аргон с калием, кобальт с никелем и иод с теллуром, т. е. в трех местах нарушить последовательность атомных весов. Если после такой перестановки перенумеровать элементы от номера 1 для водорода до номера 92 для урана, то порядковый номер совпадет с числом элементарных положительных зарядов атомных ядер и с равным им числом электронов, окружающих ядро. Как уже указывалось (§ 40 и 78), рассеяние α-лучей и рентгеновские спектры достаточно убедительно подтвердили совпадение порядковых номеров с числом зарядов ядер. Таким образом, характерным признаком элементов служит не атомный вес, как раньше предполагали, а порядковый номер. Последний равен числу протонов в ядре.

---

* См. Д. И. Менделеев, Избранные сочинения, т. 2, 1934.

** Одна из первых попыток истолковать периодическую систему закономерностями в строении атомов принадлежит Н. А. Морозову (1906), предвосхитившему ряд современных взглядов на строение атомных ядер.

При переходе от каждого предыдущего элемента к последующему число протонов в ядре и вместе с тем число положительных элементарных зарядов увеличивается на единицу. Соответственно в электронной оболочке возрастает на единицу число электронов. Этим количественным изменениям отвечают глубские скачкообразные качественные изменения свойств, отличающие одни элементы от других.

82. Периферические свойства. Большинство физических и химических свойств элементов обнаруживает периодическую зависимость от порядкового номера. Например, характерные свойства галоидов повторяются, начиная от фтора (№ 9), через 8, 18 и 18 элементов; свойства щелочных металлов, начиная от лития (№ 3), через 8, 8, 18 и 18 элементов; свойства щелочноземельных металлов, начиная от бериллия (№ 4), через 8, 8, 18, 18 и 32 элемента и т. д. Типичную периодичность дает кривая атомных объемов в функции порядковых номеров, воспроизведенная во многих учебниках химии.

Наоборот, некоторые свойства, например атомные веса, частоты рентгеновских спектральных линий, радиоактивные свойства и т. д., монотонно изменяются с порядковым номером или не обнаруживают с ним явной связи.

Между обеими группами свойств имеется важное принципиальное различие. Свойства, изменяющиеся периодически, зависят от числа внешних (валентных) электронов и строения образованных ими слоев; поэтому их называют *периферическими свойствами*. Свойства, не обнаруживающие периодичности, зависят от строения ядра или прилегающих к нему слоев внутренних электронов. Когда элемент вступает в соединение, то внешние слои электронной оболочки его атомов испытывают глубокие изменения и, в соответствии с этим, изменяются очень значительно все периферические свойства, что хорошо известно из общей химии. Наоборот, ядро и внутренние электроны остаются незатронутыми при этих процессах и непериферические свойства почти или вовсе не изменяются. Элемент имеет одинаковые атомный вес, рентгеновский спектр, радиоактивные константы в свободном виде и в любых соединениях.

Изотопы одного и того же элемента отличаются атомными весами потому, что в их ядрах число нейтронов различно. Это является причиной глубоких различий в ядерных свойствах (например, радиоактивных), но мало влияет на периферические, так как число ядерных протонов и, следовательно, число положительных зарядов ядер одинаково и вместе с тем одинаково число периферических электронов и почти одинакова их конфигурация.

Причина периодичности периферических свойств заключается в том, что число электронов, которые могут разместиться на разных энергетических уровнях, ограничено. По мере роста поряд-

кового номера новые электроны, заполнив все возможные места на более низких уровнях, начинают заполнять следующие более высокие уровни, повторяя последовательность заполнения более низких уровней и структуру внешней оболочки более легких атомов. На эту причину периодичности свойств указал еще Дж. Дж. Томсон (1897), ее детально исследовал Бор (1922), но лишь принцип Паули дал ей правильное толкование.

83. Принцип Паули. В § 70 указывалось, что состояние каждого электрона в атоме характеризуется совокупностью четырех квантовых чисел n, l, j и m, величины которых определяют энергетический уровень, занятый электроном.

Принцип Паули (1927) утверждает, что *в одном атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовые числа одинаковы.*

Иначе говоря, каждый подуровень (n, l, j, m) занят не более чем одним электроном. Принцип Паули представляет собой достоверное экспериментальное положение, выдержавшее разностороннюю проверку на обширном экспериментальном материале. Значение его исключительно велико. На нем основывают систематику спектров, объяснение периодической системы, теорию неполярной связи (§ 175) и квантовую статистику Ферми-Дирака (§ 316). До сих пор принцип Паули не удалось объяснить с помощью других известных законов природы.

В табл. 9 (стр. 116) представлены возможные уровни и подуровни для главных квантовых чисел $n=1$ (K-слой) и $n=2$ (L-слой), отвечающие ограничениям, указанным в § 70. Принимая во внимание принцип Паули, мы видим, что в K-слое может разместиться не более двух s-электронов, в L-слое—не более 8 электронов (два s-электрона и шесть p-электронов) и вообще в слое с главным квантовым числом n—не более $2n^2$ электронов, т. е. 2, 8, 18, 32 и 50 электронов для $n=1$, 2, 3, 4 и 5.

Более подробно максимальное число электронов на разных уровнях, отличающихся побочным квантовым числом l, в слоях K, L, M, N и O (с $n=1$, 2, 3, 4 и 5) дано в табл. 10. В ней же даны обозначения этих уровней в более сокращенной символике, чем в табл. 9 (без индекса, обозначающего квантовое число j).

84. Периодическая система*. Определяя места электронов на разных энергетических уровнях, надо руководствоваться тем общим положением, что каждый новый электрон стремится занять энергетически наиболее низкий из еще незанятых уровней, так как это соответствует наиболее прочной связи его с ядром. Последовательность величин энергии электронов совпадает на низших уровнях

* См. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946; Е. Рабинович и Э. Тилло, Периодическая система элементов, 1933.

Таблица 10

Возможные количества электронов на разных уровнях

Слой	K	L		M			N				O				
Главное квантовое число n	1	2		3			4				5				
Побочное квантовое число l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4
Обозначение уровня	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	5*g*
Число электронов на уровне	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18
Число электронов в слое	2	8		18			32				50				

с последовательностью квантовых чисел: 1*s*, 2*s*, 2*p* и 3*p*, но дальше эта последовательность нарушается. Например, уровень 4*s* слоя *N* энергетически ниже уровня 3*d* слоя *M* и поэтому заполняется раньше последнего (табл. 11).

В табл. 11 дано число электронов на разных уровнях у 92 элементов*. Обозначения те же, что и в табл. 10, и, так же как в последней, подуровни, отличающиеся лишь квантовыми числами *j* и *m*, не детализованы. Начиная с № 37 не детализованы также уровни слоев *K*, *L* и *M*, так как они целиком заполнены и их строение такое же, как в элементе № 36. Начиная с № 72 не детализован также и целиком заполненный слой *N* с тем же строением, что и в № 71.

Единственный электрон атома водорода занимает единственный 1*s*-уровень самого низкого *K*-слоя. На том же уровне с противоположным спином** располагается также и второй 1*s*-электрон атома гелия, после чего *K*-слой заполнен и третий электрон атома лития занимает низший 2*s*-уровень следующего *L*-слоя, кладя начало второму периоду. Четвертый электрон атома бериллия располагается с противоположным спином на том же 2*s*-уровоне.

---

* О расположении электронов в атомах последних элементов периодической системы см. статью Сиборга, Успехи химии, 15, 420 (1946).

** Противоположность спинов обоих *s*-электронов яснее видна, если вернуться к старой символике, где квантовые числа j и m заменены спиновым числом $s=\pm{}^1/_2$ и проекцией m_l побочного квантового числа l (вместо j) на ось внешнего поля. Тогда $m_l=m-l$ (складываются векторы) и m_l может принимать значения целых чисел от $+l$ до $-l$. В этой символике для *s*-электронов $m_l=0$ и $s=\pm{}^1/_2$, а для *p*-электронов возможны $m_l=1,0$ и -1 (их обозначают через p_x, p_y и p_z) с $s=+{}^1/_2$ или $-{}^1/_2$ в каждом подуровне.

Электронные уровни в атомах

Таблица 11

Z		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
	n	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4
	l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
		K	L	L	M	M	M	N	N	N	N
1	H	1									
2	He	2									
3	Li	2	1								
4	Be	2	2								
5	B	2	2	1							
6	C	2	2	2							
7	N	2	2	3							
8	O	2	2	4							
9	F	2	2	5							
10	Ne	2	2	6							
11	Na	2	2	6	1						
12	Mg	2	2	6	2						
13	Al	2	2	6	2	1					
14	Si	2	2	6	2	2					
15	P	2	2	6	2	3					
16	S	2	2	6	2	4					
17	Cl	2	2	6	2	5					
18	Ar	2	2	6	2	6					
19	K	2	2	6	2	6		1			
20	Ca	2	2	6	2	6		2			
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2			
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2			
23	V	2	2	0	2	6	3	2			
24	Cr	2	2	0	2	6	4	1			
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2			
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2			
27	Co	2	2	6	2	6	7	2			
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2			
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1			
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2			
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1		
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2		
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3		
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4		
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5		
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6		

Z		K	L	M	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d
	n	1	2	3	4	4	4	4	5	5	5	6	6	6
	l				0	1	2	3	0	1	2	0	1	2
		K	L	M	N	N	N	N	O	O	O	P	P	P
37	Rb	2	8	18	2	6			1					
38	Sr	2	8	18	2	6			2					
39	Y	2	8	18	2	6	1		2					
40	Zr	2	8	18	2	6	2		2					
41	Nb	2	8	18	2	6	4		1					
42	Mo	2	8	18	2	6	5		1					
43	—	2	8	18	2	6	6		1					
44	Ru	2	8	18	2	6	7		1					
45	Rh	2	8	18	2	6	8		1					
46	Pd	2	8	18	2	6	10							
47	Ag	2	8	18	2	8	10		1					
48	Cd	2	8	18	2	6	10		2					
49	In	2	8	18	2	6	10		2	1				
50	Sn	2	8	18	2	6	10		2	2				
51	Sb	2	8	18	2	6	10		2	3				
52	Te	2	8	18	2	6	10		2	4				
53	J	2	8	18	2	6	10		2	5				
54	Xe	2	8	18	2	6	10		2	6				
55	Cs	2	8	18	2	6	10		2	6		1		
56	Ba	2	8	18	2	6	10		2	6		2		
57	La	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2		
58	Ce	2	8	18	2	6	10	1	2	6	1	2		
59	Pr	2	8	18	2	6	10	2	2	6	1	2		
60	Nd	2	8	18	2	6	10	3	2	6	1	2		
61	—	2	8	18	2	6	10	4	2	6	1	2		
62	Sm	2	8	18	2	6	10	5	2	6	1	2		
63	Eu	2	8	18	2	6	10	6	2	6	1	2		
64	Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1	2		
65	Tb	2	8	18	2	6	10	8	2	6	1	2		
66	Dy	2	8	18	2	6	10	9	2	6	1	2		
67	Ho	2	8	18	2	6	10	10	2	6	1	2		
68	Er	2	8	18	2	6	10	11	2	6	1	2		
69	Tu	2	8	18	2	6	10	12	2	6	1	2		
70	Nb	2	8	18	2	6	10	13	2	6	1	2		
71	Lu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1	2		

Z		K	L	M	N	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s
	n	1	2	3	4	5	5	5	6	6	6	7
	l					0	1	2	0	1	2	0
		K	L	M	N	O	O	O	P	P	P	Q
72	Hf	2	8	18	32	2	6	2	2			
73	Ta	2	8	18	32	2	6	3	2			
74	W	2	8	18	32	2	6	4	2			
75	Re	2	8	18	32	2	6	5	2			
76	Os	2	8	18	32	2	6	6	2			
77	Ir	2	8	18	32	2	6	7	2			
78	Pt	2	8	18	32	2	6	9	1			
79	Au	2	8	18	32	2	6	10	1			
80	Hg	2	8	18	32	2	6	10	2			
81	Tl	2	8	18	32	2	6	10	2	1		
82	Pb	2	8	18	32	2	6	10	2	2		
83	Bi	2	8	18	32	2	6	10	2	3		
84	Po	2	8	18	32	2	6	10	2	4		
85	—	2	8	18	32	2	6	10	2	5		
86	Rn	2	8	18	32	2	6	10	2	6		
87	—	2	8	18	32	2	6	10	2	6		1
88	Ra	2	3	18	32	2	6	10	2	6		2
89	Ac	2	8	18	32	2	6	10	2	6	1	2
90	Th	2	8	18	32	2	6	10	2	6	2	2
91	Pa	2	8	18	32	2	6	10	2	6	3	2
92	U	2	8	18	32	2	6	10	2	6	1	2

Затем от бора до неона идет заполнение 2*p*-уровней, способных вместить 6 электронов (B, C, N, O, F, Ne). Этим оканчивается заполнение *L*-слоя, и одиннадцатый электрон атома натрия начинает *M*-слой, располагаясь на его низшем 3*s*-уровне. Заполнение 3*s*- и 3*p*-уровней от натрия до аргона идет в той же последовательности, как во втором периоде, но девятнадцатый электрон атома калия по указанным выше энергетическим причинам начинает заполнение не 3*d*-, а энергетически более низкого 4*s*-уровня *N*-слоя. На нем же располагается с противоположным спином следующий электрон атома кальция; лишь после этого, со скандия, начинает заполняться последний 3*d*-уровень *M*-слоя десятью электронами. После периода в 18 элементов от калия до криптона начинается заполнение 5*s*- и затем 5*p*-уровней *O*-слоя, еще до того, как завершилось заполнение *N*-слоя. То же повторяется в начале следующего периода (цезий и барий).

Из таблицы видно, что химически сходные элементы, принадлежащие к одной группе периодической системы, имеют совершенно сходное строение внешней электронной оболочки. Например, у всех щелочных металлов имеется по одному внешнему *s*-электрону, у всех галоидов—по 5 внешних *p*-электронов, у всех благородных газов—по 6 внешних *p*-электронов, целиком заполняющих *p*-уровни, и т. д. Триады VIII группы: Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd и Os, Ir, Pt потому имеют столь сходные свойства, что в них внешние электронные оболочки одинаковы и различаются лишь более глубокие уровни, менее влияющие на свойства. Еще более ясно выражено это сходство у 14 редкоземельных элементов № 58—71, разделение которых вследствие сходства их свойств принадлежит к сложнейшим задачам препаративной химии. Расположение внешних электронов у последних элементов периодической системы (от № 90) еще достоверно не установлено.

ГЛАВА III

Газообразное состояние

А. Идеальные газы

85. Агрегатные состояния. Различие между тремя агрегатными состояниями определяется расстоянием между молекулами и степенью их взаимодействия.

При больших расстояниях (малые плотности тел) силы взаимодействия между молекулами недостаточно велики для того, чтобы лишить эти молекулы возможности самостоятельного поступательного движения. Это соответствует *газообразному состоянию*, при котором объем тела может принимать какие-угодно размеры.

При увеличении плотности силы притяжения настолько увеличиваются, что молекулы теряют способность перемещаться независимо одни от других и при движении не могут значительно удаляться друг от друга. Тело легко меняет свою форму, но сильно сопротивляется изменению объема. Это отвечает *жидкому состоянию.*

При очень малых расстояниях между молекулами сильно возрастают силы отталкивания, становящиеся соизмеримыми с силами притяжения; в результате взаимодействия обеих сил при достаточно низкой температуре молекулы фиксируются в определенных положениях друг относительно друга, образуя кристаллическую решетку, характерную для *твердого состояния.*

Эта общая грубая характеристика трех агрегатных состояний будет ниже детализована. Будет также показано, что не всегда можно наблюдать резкую границу между тремя состояниями.

86. Идеальный газ. При достаточном разрежении частицы газа настолько удалены одна от другой, что можно пренебрегать силами их взаимодействия и занимаемой ими частью объема. В этом случае газы более или менее точно подчиняются простым закономерностям, свойственным *идеальным газам.*

На практике всегда наблюдаются отклонения от идеального состояния, которые тем более велики, чем больше плотность газа, т. е. чем ближе друг к другу его частицы и чем сильнее взаимодействие между ними (*реальные газы*).

Физическое состояние некоторого количества любого газа характеризуется тремя величинами: температурой T, давлением p и объемом V. Эти величины связаны между собой определенным

соотношением $f(p, V, T) = 0$, которое называется *уравнением состояния*. Уравнение состояния идеального газа вытекает из трех законов—Бойля, Гей-Люссака и Авогадро, которые мы прежде всего и рассмотрим.

87. Законы Бойля и Гей-Люссака. От давления p, под которым находится газ, зависит его объем V. Если температура газа остается постоянной, то согласно закону Бойля (1662)* *давление газа обратно пропорционально его объему*:

$$pV = \text{const} \tag{a}$$

где const зависит от количества газа и его температуры, но не от p или V.

Если нагревать газ при постоянном давлении, то с повышением температуры на каждый градус объем его увеличивается на одну и ту же долю α от первоначального объема при 0°С, который мы обозначим через V_0. На ту же величину α растет давление газа, если его нагревать при постоянном объеме.

Сущность закона Гей-Люссака (1802) заключается в том, что величина α остается для идеальных газов одинаковой, независимо от рода газа, давления, объема и температуры. Согласно этому закону при постоянном давлении

$$V = V_0(1 + \alpha t) \tag{b}$$

где t—температура.

Величина α зависит только от температурной шкалы. Если температуру измерять в градусах шкалы Цельсия, то согласно точным измерениям

$$\alpha = \frac{1}{273,15} = 0,0036610$$

Выражение (b) принимает более простую форму, если заменить шкалу Цельсия абсолютной температурной шкалой (шкалой Кельвина), для которой

$$T = t + \frac{1}{\alpha} = t + 273,15$$

Тогда (b) обращается в

$$V = \frac{V_0 T}{273,15} = \text{const} \cdot T \tag{c}$$

где const зависит лишь от давления и количества газа, но не от V или T. Тем же путем находим для нагревания при постоянном объеме:

$$p = \frac{p_0 T}{273,15} = \text{const} \cdot T \tag{d}$$

---

* Авторство этого закона приписывают также Мариотту (1672).

где p_0—давление при 0°С и const зависит лишь от объема и количества газа, но не от p или T.

Таким образом, согласно закону Гей-Люссака при *постоянном давлении объем газа пропорционален абсолютной температуре, и при постоянном объеме давление газа пропорционально абсолютной температуре.*

Законы Бойля и Гей-Люссака точны лишь для идеальных газов. Реальные газы им следуют тем точнее, чем меньше их плотность, т. е. чем ниже давление и выше температура.

88. Абсолютная температура. Абсолютная температурная шкала была введена в науку не только для придания газовым законам более удобной формы. Она имеет глубокий физический смысл.

Если бы можно было охладить идеальный газ ниже $T=0$ при постоянном давлении, то он имел бы отрицательный объем, что физически бессмысленно. Само по себе это еще не указывает на то, что абсолютный нуль есть наинизшая возможная температура, так как любой газ перестает быть идеальным еще значительно раньше, чем будет достигнуто такое охлаждение. Однако второе начало термодинамики приводит к тому же заключению об абсолютном нуле как низшем пределе температуры, не связывая этот вывод с тем, является ли охлаждаемое вещество идеальным газом или другим телом (§ 240). Вместе с тем теорема Нернста указывает на недостижимость абсолютного нуля, охлаждение до которого требовало бы затраты бесконечно большой работы (§ 285).

Ниже будет указано, что абсолютная температура измеряет среднюю энергию движения молекул в телах и пропорциональна последней, а абсолютный нуль—это та температура, при которой всякое движение молекул (кроме нулевых колебаний, § 33) прекращается. На этот признак «крайней степени холода» было указано еще М. В. Ломоносовым (1747).

89. Закон Авогадро. В 1811 г. Авогадро открыл один из важных физических законов: *при одинаковом давлении и одинаковой температуре одинаковые объемы разных газов содержат одинаковое число молекул.* Этому закону в точности подчиняются также лишь идеальные газы. Так как одному и тому же числу молекул отвечает равное число молей, то при заданных p и T один моль любого идеального газа имеет один и тот же объем. При 0°С и 760 *мм* рт. ст. объем одного моля идеального газа

$$v_0 = 22{,}415\ \text{л}$$

Число молекул, содержащихся в одном моле, называется *постоянной Авогадро*:

$$N_0 = 6{,}023 \cdot 10^{23}.$$

Закон Авогадро сыграл огромную роль в развитии химии, так как он впервые привел к точному разграничению между атомами и молекулами, а также к возможности достоверного определения атомных и молекулярных весов.

90. Уравнение состояния идеального газа. После того как мы установили зависимости между каждой парой из трех переменных p, V и T при постоянстве третьей, найдем соотношение между всеми тремя этими переменными в идеальном газе.

Пусть в первоначальном (произвольном) состоянии эти переменные имеют значения p, V и T, а в конечном (также произвольном)—значения p_0, V_0 и T_0. Перейдем в две стадии от одного состояния к другому. Сначала изменим давление от p до p_0 при постоянной температуре T. При этом объем изменится от V до V' и согласно закону Бойля $pV = p_0V'$; затем изменим температуру от T до T_0 при постоянном давлении p_0, отчего объем изменится от V' до V_0, причем согласно закону Гей-Люссака $V'/T=V_0/T_0$. Исключая V' из обоих уравнений, находим $pV/T=p_0V_0/T_0$. Но так как оба состояния были выбраны произвольно, то для любого состояния

$$\frac{pV}{T}=r=\text{const} \tag{e}$$

где r не зависит от p, V и T, но может зависеть как от количества, так и от природы газа. Согласно закону Авогадро объемы V_1 и V_2 двух газов (безразлично, химически одинаковых или различных) при равных p и T относятся, как количества их молей n_1 и n_2, т. е. $V_1/V_2=n_1/n_2$. Но согласно (e) $V_1/V_2=r_1/r_2$, так что $r_1/r_2=n_1/n_2$ или $r=nR$, где R—новая постоянная, называемая *газовой постоянной*, которая уже не зависит не только от p, V и T, но и от количества или рода газа.

Окончательно получаем *уравнение состояния идеального газа*:

$$pV=nRT \tag{34}$$

или, введя молярный объем $v=V/n$, в более удобной форме:

$$pv=RT \tag{35}$$

Это—одна из основных закономерностей физической химии, замечательная полным отсутствием в ней специфических параметров, зависящих от природы газа.

91. Газовая постоянная. Числовая величина газовой постоянной R зависит, очевидно, от выбора единиц для p, v и T.

Будем измерять p атмосферами (760 *мм* рт. ст. при 0°C), v—литрами (объем 1000 *г* воды в пустоте при 4°C) и T—градусами

абсолютной шкалы. Как указывалось, при $p_0=1$ и $T_0=273,15$ объем одного моля идеального газа $v_0=22,415$ *л*, откуда

$$R=\frac{p_0 v_0}{T_9}=\frac{1\cdot 22,415}{273,15}$$

или

$$R=\mathbf{0,08206_2}\ \textit{л-ат/град}$$

В абсолютных единицах $p_0=1,01325\cdot 10^6$ *дн/см²* и $v_0=2,2415\cdot 10^4$ *см³*, откуда

$$R=\frac{1,01325\cdot 10^6\cdot 2,2415\cdot 10^4}{273,15}=\mathbf{8,314_8}\cdot\mathbf{10^7}\ \textit{эрг/град}$$

Так как 1 *эрг*$=2,3892\cdot 10^{-8}$ *кал*, то в тепловых единицах

$$R=8,314_8\cdot 10^7\cdot 2,3892\cdot 10^{-8}=\mathbf{1,986_6}\ \textit{кал/град}$$

Отсюда видно, что R имеет размерность энергии, деленной на градус*. Действительно, диференцируя (35) при $p=\text{const}$, имеем $p\cdot dv=R\cdot dT$, т. е. R равна работе изобарического расширения $p\cdot dv$ при повышении температуры на 1° ($dT=1$).

Для приближенных расчетов, принимая во внимание неточность газовых законов, достаточно положить $R=0,082$ *л-ат/град*, или $R=2$ *кал/град*.

92. Определение молекулярных весов газов и паров по их плотностям. Пусть m граммов газа занимают объем V *см³*. Отношение $d=m/V$ *г/см³* называется *плотностью* газа. Так как число молей $n=m/M$, где M—молекулярный вес, связано с объемом соотношением $v=V/n$, где v—молярный объем (в *см³* на моль), то $d=nM/V=M/v$. В нормальном состоянии газа $v=22415$ *см³*, откуда

$$M=22415\,d \tag{a}$$

где d—плотность в нормальном состоянии. Таким образом, молекулярный вес газа или пара легко может быть найден из его плотности.

---

* Строго говоря, для размерности молярного объема следовало бы писать не *л* или *см³*, но *л/моль* или *см³/моль* и соответственно для газовой постоянной: *эрг/моль-град*. Как и большинство других авторов, мы будем, однако, размерность «*моль*» опускать (кроме сомнительных случаев), так как в физической химии все величины обычно относят к молю. Это замечание относится также к постоянной Авогадро, атомным весам, теплоемкостям (для которых, строго говоря, размерности равны 1 *моль*, *г/моль*, *кал/моль-град*) и к другим термодинамическим величинам.

Обычно плотность измеряют в долях от плотности воздуха $d_{возд.}$ или от плотности водорода d_H и находят, таким образом, относительные плотности:

$$D_{возд.}=d/d_{возд.} \text{ или } D_H=d/d_H$$

Так как для воздуха $M_{возд.}=28{,}98$*, а для водорода $M_H=2{,}016$, то согласно (а)

$$M=28{,}98\cdot D_{возд.} \quad \text{и} \quad M=2{,}016\cdot D_H$$

Не останавливаясь на подробностях методики, следует лишь отметить, что относительную плотность находят обычно или взвешиванием сосуда, наполненного один раз данным газом и другой раз воздухом при том же давлении (способ Реньо), или измерением давления определенного количества газа или пара в сосуде определенного объема (способ Гей-Люссака), или, наконец, измерением объема данного количества газа при данном давлении (способ Майера). Во всех случаях плотность должна быть приведена к нормальному состоянию газа. При точных измерениях надо принимать во внимание отклонение газов от идеального состояния. Этим путем были, например, получены следующие молекулярные веса в отличном согласии с химическими методами:

	H_2	N_2	O_2	CO_2	SO_2
Из плотности	2,0145	28,013	32,000	44,000	64,050
Химическими методами	2,0156	28,016	32,000	44,010	64,06

93. Графическое изображение законов идеальных газов. Состояние данного количества идеального газа определяется тремя переменными p, v, T, и полное графическое изображение этого состояния возможно поэтому лишь в виде поверхности в пространстве, что мало наглядно и недостаточно удобно. Поэтому обычно изображают состояние газа кривыми на плоскости, считая для данной кривой одну из переменных постоянной.

На p, v-диаграмме каждой температуре соответствует своя *изотерма*, представляющая собой (как это легко видеть из закона Бойля: $pv=\text{const}$) равностороннюю гиперболу, отнесенную к координатным осям (рис. 33).

На p, T-диаграмме получаем систему прямых постоянного объема (закон Гей-Люссака: $p=\text{const}\cdot T$), называемых *изохорами*, а на v, T-диаграмме—систему прямых постоянного давления ($v=\text{const}\cdot T$), называемых *изобарами* (рис. 34).

Отклонения газов от идеального состояния удобнее всего обнаруживаются на pv, p-диаграммах. Соответствующая изотерма будет для идеального газа прямой, параллельной оси p ($pv=\text{const}$) для любого T (рис. 35). Вид такой же изотермы для неидеального газа зависит от характера отклонения от законов идеальных газов (см., например, рис. 39).

94. Закон Дальтона. Газы при смешении друг с другом в произвольных соотношениях образуют однородные смеси. При

* 1 *л* сухого воздуха в нормальном состоянии весит 1,2931 *г*, а один моль 1,2931 · 22,415=28,98 *г*.

достаточном разрежении (идеальные газовые смеси) каждый газ сохраняет в смеси те же свойства, которые он имел бы в данном объеме в отсутствие других газов. Это непосредственно следует из того основного положения кинетической теории, что в идеальных газах молекулы друг с дугом не взаимодействуют.

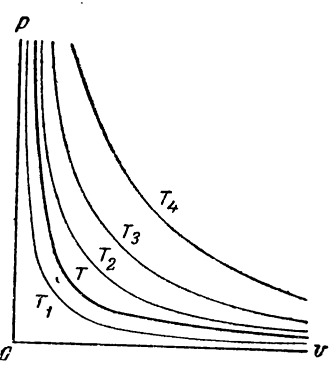


Рис. 33. Изотермы идеального газа.

Одним из важнейших выводов из этого положения является закон Дальтона (1807):

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в нее газов

$$P = \sum p_i \qquad \text{(a)}$$

где P—общее давление газовой смеси и p_i—парциальные давления компонентов, т. е. те давления, которые каждый из них имел бы после удаления всех остальных газов из сосуда.

Очевидно, что

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}, \quad p_2 = \frac{n_2 RT}{V}, \ldots \qquad (38)$$

где V—общий объем смеси. Введя это в (a), получим:

$$P = (n_1 + n_2 + \ldots)\frac{RT}{V} = n\frac{RT}{V} \qquad (38a)$$

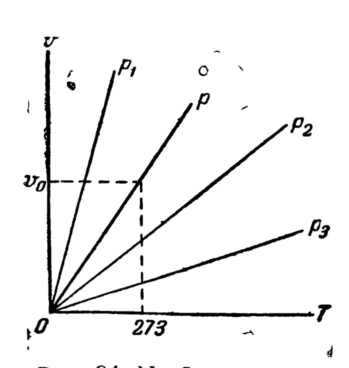


Рис. 34. Изобары идеального газа.

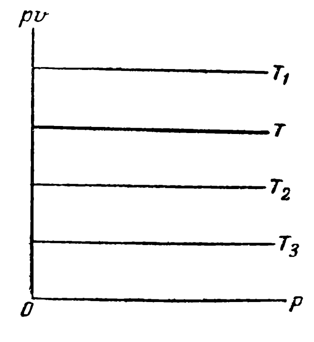


Рис. 35. Зависимость pv от p для идеального газа.

где $n = \Sigma n_i$—общее число граммолекул газов в смеси.

Последнее уравнение ничем не отличается от обычного уравнения состояния идеального газа. Таким образом, газовая смесь

подчиняется трем основным законам: Бойля, Гей-Люссака и Авогадро.

Закон Дальтона такой же предельный закон, как и только что упомянутые. При увеличении давления и понижении температуры молекулы настолько сближаются, что начинают друг с другом взаимодействовать.

Разделив (38) на (38а), находим соотношение между парциальным давлением p_i и общим давлением P газовой смеси:

$$p_i = \frac{n_i}{n} P \quad \text{или} \quad p_i = N_i P \tag{39}$$

где $N_i = n_i/n$—молярная доля данного компонента в смеси.

Б. Кинетическая теория газов*

95. Основные допущения. Кинетическая теория возникла из необходимости объяснить законы, которым подчиняются газы, законами обычной механики. Основы ее были даны еще Бернулли (1738) и Ломоносовым (1746). В середине XIX в. труды Клаузиуса, Максвелла и Кельвина дали настолько законченную теорию, что возникла надежда объяснить с помощью механики все физические свойства материи. Вскоре, однако, выяснилось, что один из основных законов природы, непосредственно связанный с движением молекул,—второе начало термодинамики—не может быть получен из одних лишь законов механики. Их оказалось недостаточно также и для строгого обоснования кинетической теории газов. Для этого необходимым дополнением к ним служат законы теории вероятностей. На этой почве возникла *статистическая механика*, основы которой были даны в классических трудах Больцмана и Гиббса. Этот отдел физики, вместе с квантовой теорией, есть наиболее мощное орудие современной теоретической физики.

Кинетическая теория газов представляет собой одно из наиболее простых следствий из статистической механики, элементарные основы которой излагаются в § 310—314 в связи со вторым началом термодинамики. Однако для построения кинетической теории газов в ее элементарной форме нет необходимости прибегать к таким обобщениям, и достаточно законов обыкновенной механики, дополненных положением о полной беспорядочности движения молекул; это положение в той или иной форме лежит также в основе статистической механики.

Кинетическая теория идеального газа строится на нескольких очень простых допущениях.

Первое из них заключается в том, что каждый газ представляет собой собрание однородных, шарообразных, совершенно упругих молекул.

* См. литературу к § 311 (стр. 450).

Второе—что эти молекулы находятся в состоянии непрерывного поступательного движения (тепловые движения). Если две молекулы при полете сталкиваются, то удар подчиняется законам ударов упругих шаров (сохранение импульсов и энергии).

Третье допущение состоит в том, что молекулы друг на друга не действуют до тех пор, пока не столкнутся. Поэтому в промежутке между двумя столкновениями молекулы движутся прямолинейно.

Четвертое допущение несколько чуждо обычной механике и является характерной особенностью кинетической теории. Оно заключается в том, что движение молекул совершенно беспорядочное. Каждая молекула имеет в разные моменты самые разнообразные скорости как по величине, так и по направлению. Эти скорости совершенно произвольны и не подчиняются никаким доступным учету закономерностям. Если бы даже в некоторый момент эти скорости были одинаковыми, то уже в следующий момент, вследствие столкновений под разными углами, они стали бы различными. Эта беспорядочность позволяет применять к движению молекул газа законы теории вероятностей. Для отдельной молекулы эти законы теряют смысл, но для большого числа их они тем более точны, чем число молекул больше. Так как даже самые малые, доступные непосредственному наблюдению тела содержат огромное число молекул, то для них эти законы приобретают характер полной достоверности. Поэтому большое число молекул и беспорядочность их движения не только не являются затруднением, а, наоборот, упрощают задачу. Как мы увидим дальше, та же теория вероятностей позволяет найти также и законы частично упорядоченного движения, например такого, когда под влиянием внешней направленной силы одно направление движения газовых молекул становится предпочтительным перед другими.

Таким образом, согласно кинетической теории молекулы газа находятся в состоянии непрерывного зигзагообразного движения по любым направлениям. Некоторые молекулы вырываются из их скопления и летят в окружающее пространство, что обусловливает стремление газа занять возможно больший объем, или же ударяются о стенки сосуда, что является причиной газового давления. Энергия, заключенная в одноатомном газе, сводится к кинетической энергии поступательного движения его молекул. В многоатомных газах прибавляется еще энергия вращения молекул и энергия колебаний ядер внутри них. Нагревание газа увеличивает его температуру и вместе с тем увеличивает его энергию. Таким образом, энергия движения молекул газа и их составных частей может служить мерой его температуры.

Сила тяжести вызывает заметное сгущение молекул газа лишь в столбах большой высоты. Это указывает на то, что кинетическая

энергия поступательного движения газовых молекул очень велика по сравнению с действием силы тяжести. Такую большую энергию молекулы могут иметь лишь при огромных скоростях порядка сотен метров в секунду (табл. 12).

Таблица 12

Молекулярные данные для газов при 0°C и 1 *ат*

Газ	M молекулярный вес	η коэфициент вязкости	$\bar{u}_a$ средняя арифметическая скорость, *м/сек*	$\bar{l}$ средняя длина пути *см*	$\bar{z}$ среднее число столкновений за 1 сек.	δ газокинетический диаметр, *см*
H_2	2,016	$84,1 \cdot 10^{-6}$	1692	$112,3 \cdot 10^{-7}$	$15,1 \cdot 10^{9}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
He	4,003	$189,1 \cdot 10^{-6}$	1204	$179,8 \cdot 10^{-7}$	$6,70 \cdot 10^{9}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$
H_2O	18,02	$90,4 \cdot 10^{-6}$	566,5	$40,4 \cdot 10^{-7}$	$14,0 \cdot 10^{9}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$
O_2	32,00	$193,1 \cdot 10^{-6}$	425,1	$64,7 \cdot 10^{-7}$	$6,57 \cdot 10^{9}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$
CO_2	44,01	$138,8 \cdot 10^{-6}$	362,5	$39,7 \cdot 10^{-7}$	$9,13 \cdot 10^{9}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$
Cl_2	70,91	$128,7 \cdot 10^{-6}$	285,5	$28,7 \cdot 10^{-7}$	$9,95 \cdot 10^{9}$	$5,4 \cdot 10^{-8}$
Br_2	159,83	$150 \cdot 10^{-6}$	190,9	—	—	—
J_2	253,84	$152 \cdot 10^{-6}$	151,5	—	—	—

Несмотря на большие скорости молекулы очень медленно диффундируют через толщу газа (пример: медленное распространение запаха пахучего газа), что указывает на большую частоту взаимных столкновений, постоянно возвращающих молекулы обратно (порядка миллиардов в секунду для каждой молекулы). При таких частых столкновениях путь, проходимый молекулой между двумя столкновениями, чрезвычайно мал (приблизительно 10^{-5} *см*).

Остается найти количественные закономерности и прежде всего вывести три основных газовых закона, которые до сих пор мы рассматривали лишь как опытные факты. Вывод их очень прост, если не задаваться большой строгостью. Строгий вывод приводит к совершенно таким же результатам, как и приближенный.

96. Закон Бойля. Давление газа p на стенку сосуда измеряется тем количеством движения, которое получает эта стенка в течение 1 сек. от ударов молекул на 1 *см*² ее поверхности.

Пусть в сосуде объема V заключено N молекул, каждая с массой m и некоторой средней скоростью $\bar{u}$ (см. ниже). Найдем давление p на грань $ABCD$ куба, перпендикулярную оси x (рис. 36). Это давление равно количеству движения, получаемому площадкой $abcd$ в 1 *см*² в течение 1 сек. Каждая молекула, движущаяся вдоль

оси x со скоростью $\bar{u}_x$ *см/сек*, приносит стенке количество движения $2m\bar{u}_x$*. Если число ударов в секунду равно r_x, то

$$p = r_x \cdot 2m\bar{u}_x$$

Ввиду полной беспорядочности движения молекул можно предположить, что все они движутся не по любым произвольным направлениям, а по шести направлениям, параллельным трем координатным осям, с одинаковыми скоростями $\bar{u} = \bar{u}_x = \bar{u}_y = \bar{u}_z$. В направлении $+x$ двигалось бы тогда $N/6$ молекул. Построим на площадке $abcd$ куб высотой в 1 *см*. В этом кубе содержится N/V молекул. За время $1/\bar{u}$ до площадки долетят все $N/6V$ молекул, находившихся в этом кубе, а за 1 сек. их долетит $N\bar{u}/6V = r_x$, откуда

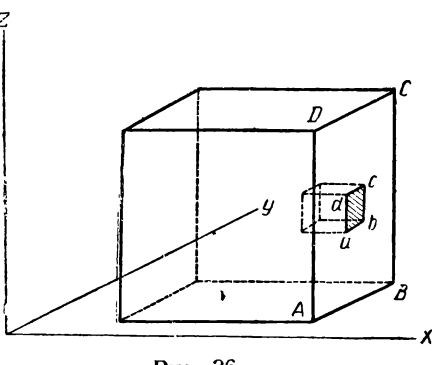


Рис. 36.

$$p = \frac{Nu}{6V} \cdot 2m\bar{u} = \frac{1}{3} \cdot \frac{Nm\bar{u}^2}{V}$$

или

$$pV = \frac{1}{3} Nm\bar{u}^2 \qquad (40)$$

Выражение в правой части (40) зависит лишь от средней скорости $\bar{u}$, которая, в свою очередь, зависит только от температуры. Поэтому для данной T произведение $pV = \text{const}$ (закон Бойля).

Можно доказать, что сделанная нами замена движений по всевозможным направлениям с различными скоростями движением вдоль трех осей с одинаковыми средними скоростями не отражается на конечном результате, равно как и происходящие в газе беспорядочные столкновения между молекулами, не принятые во внимание в нашем расчете.

Величина $\bar{u}$ называется *средней квадратичной скоростью*: ее квадрат равен арифметическому среднему из квадратов скоростей всех молекул. Смысл применения средней квадратичной скорости вместо средней арифметической заключается в том, что при точном выводе нам пришлось бы усреднять не скорости, а кинетические энергии, в выражения которых скорости входят в квадрате (см. ниже).

* Молекула, ударяя о стенку, приносит количество движения $+m\bar{u}_x$, а отлетая от нее (ввиду полной упругости) $-m\bar{u}_x$. Приращение количества движения равно $+m\bar{u}_x - (-m\bar{u}_x) = 2m\bar{u}_x$.

97. Закон Гей-Люссака и средняя кинетическая энергия. Температуру простого одноатомного газа можно рассматривать как меру средней кинетической энергии $\bar{\varepsilon}$ поступательного движения его частиц:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m\overline{u^2} = \text{const} \cdot T \qquad (a)$$

где коэфициент пропорциональности const остается постоянным, если всегда пользоваться одними и теми же единицами для энергии и одной и той же температурной шкалой*. Сравнение (a) с (40) дает:

$$pV = \left(\frac{2}{3} N \cdot \text{const}\right) \cdot T \qquad (b)$$

Последнее выражение непосредственно ведет к закону Гей-Люссака, так как при $p=\text{const}$ объем газа пропорционален температуре, а при $V=\text{const}$ давление газа ей пропорционально.

Сравнение с уравнением состояния $pV=nRT$ показывает, что выражение, взятое в (b) в скобки, совпадает с газовой постоянной R, умноженной на число молей n. Для одного моля $n=1$ и $N=N_0$ (постоянная Авогадро), следовательно:

$$\text{const} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_0} = \frac{3}{2} k \qquad (c)$$

Новая постоянная

$$k = \frac{R}{N_0} \qquad (41)$$

называется *постоянной Больцмана*. Она играет важную роль в кинетической теории, и мы будем ее часто встречать на протяжении курса. Числовое значение постоянной Больцмана легко получить из $R=8{,}315 \cdot 10^7$ *эрг/град* и $N_0=6{,}023 \cdot 10^{23}$:

$$k = 1{,}3805 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}$$

Величину k можно рассматривать как газовую постоянную, отнесенную к одной молекуле.

Сравнение (a) с (c) дает выражение для средней кинетической энергии поступательного движения газовой молекулы:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT \qquad (42)$$

Важно подчеркнуть, что величина $\bar{\varepsilon}$ зависит лишь от температуры газа, но не от его давления, объема или природы. В частности, молекулы самых разнообразных размеров имеют одну и ту

---

* Это определение температуры остается справедливым и для любых тел: их температура измеряется кинетической энергией поступательного движения молекул одноатомного газа, находящегося в тепловом равновесии с данным телом.

же среднюю кинетическую энергию при одной и той же температуре. Для одного моля средняя энергия $\overline{E}=N_0\overline{\varepsilon}$, и согласно (41)

$$\overline{E}=\frac{3}{2}RT \tag{42a}$$

или в малых калориях ($R=1{,}987$ *кал/град*):

$$\overline{E}=2{,}980\,T\ \text{кал}$$

98. Закон Авогадро. Остается доказать справедливость закона Авогадро. Мы только что нашли с помощью кинетической теории уравнение состояния идеального газа (35). С другой стороны, в § 90 было доказано, что это уравнение содержит в себе закон Авогадро. Таким образом, последний должен в скрытой форме содержаться в полученных выше уравнениях кинетической теории. Действительно, его легко получить следующим простым способом.

Сравнивая два различных газа при одинаковых p и V, имеем согласно (40):

$$\frac{1}{3}N_1m_1\overline{u_1^2}=\frac{1}{3}N_2m_2\overline{u_2^2}$$

Если, кроме того, одинаковы и температуры, т. е. средние кинетические энергии, то

$$\frac{1}{2}m_1\overline{u_1^2}=\frac{1}{2}m_2\overline{u_2^2}$$

Деля оба выражения одно на другое, получаем

$$N_1=N_2$$

т. е. закон Авогадро: два разных газа при равных p, V и T содержат одинаковое число молекул.

Объяснение закона Авогадро заключается, таким образом, в том, что законы идеальных газов не содержат величин, зависящих от качественных различий молекул. Проверка постоянства константы N_0 этого закона экспериментальными методами, которые следуют из кинетической теории, служит одновременно и проверкой кинетической теории.

99. Закон распределения скоростей. До сих пор мы для простоты предполагали, что все молекулы имеют одну и ту же среднюю (квадратичную) скорость $\overline{u}$ и соответствующую ей одну и ту же среднюю кинетическую энергию $\overline{\varepsilon}={}^1/_2m\overline{u^2}$. В действительности же молекулы имеют самые разнообразные скорости u, изменяющиеся после каждого столкновения от очень малых до очень больших величин. Столь же разнообразны и их кинетические энергии $\varepsilon={}^1/_2mu^2$. Вследствие беспорядочного движения молекул невозможно найти скорость и энергию каждой данной молекулы в данный момент, но применение теории вероятно-

стей позволяет достоверно вычислить распределение молекул по скоростям, т. е. разбив скорости на интервалы от u_1 до u_2, от u_2 до u_3 и т. д. или энергии на интервалы от ε_1 до ε_2, от ε_2 до ε_3 и т. д., найти, какая доля от всего числа молекул приходится на каждый из этих интервалов.

Распределение молекул по скоростям дается формулой Максвелла (1860), которую мы сейчас рассмотрим, а распределение по энергиям—формулой Больцмана, рассматриваемой в следующем параграфе.

Число dN_u молекул, скорости которых лежат в интервале между u и $u+du$, выражается следующим *законом распределения скоростей* Максвелла:

$$\frac{dN_u}{N}=\sqrt{\frac{2M^3}{\pi R^3T^3}}\,e^{-\frac{Mu^2}{2RT}}u^2du \tag{43}$$

где N—общее число молекул, M—молекулярный вес газа и R—газовая постоянная. В коэфициенте и в показателе степени отно-

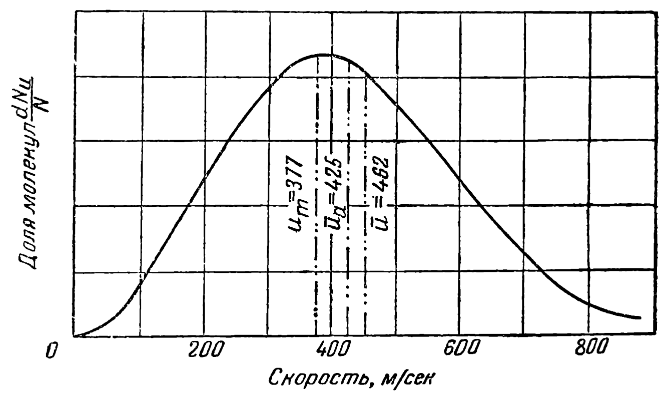


Рис. 37. Кривая распределения скоростей Максвелла (кислород при 0° С).

шение M/R можно заменить на m/k, где m—масса молекулы и k—постоянная Больцмана (так как $M=mN_0$ и $R=kN_0$).

Распределение молекул данного газа по скоростям зависит, таким образом, лишь от температуры. Можно доказать, что оно стационарно, т. е. не изменяется во времени, хотя каждая отдельная молекула постоянно изменяет свою скорость.

Доли числа молекул dN_u/N, приходящиеся на разные интервалы скоростей от u до $u+du$, образуют характерную кривую распределения колоколообразной формы (рис. 37 для кислорода при 0°С). Максимум этой кривой отвечает наиболее вероятной (чаще всего встречающейся) скорости u_m (в данном примере 377 *м/сек*). Среднее арифметическое из всех скоростей $\bar{u}_a$ (425 *м/сек*) не совпадает с u_m

ввиду несимметричности кривой. Также иную величину имеет средняя квадратичная скорость $\bar{u}$ (462 *м/сек*). Для соотношения между этими тремя скоростями формула Максвелла дает

$$u_a = \frac{2}{\sqrt{\pi}} u_m, \qquad \bar{u} = \sqrt{\frac{3}{2}}\, u_m \qquad (43a)$$

Из кривой рис. 37 можно найти, что в кислороде при 0°С около $^3/_4$ всех молекул имеют скорости 200—600 *м/сек*. лишь $^1/_{60}$—скорости меньше 100 *м/сек* и $^1/_6$—скорости больше 600 *м/сек*. Тот же результат дало бы интегрирование (43) в соответствующих пределах скоростей, если положить $M=32{,}00$, $R=8{,}315\cdot 10^7$ *эрг/град* и $T=273{,}15$.

Строгий вывод закона распределения Максвелла несколько сложен, и мы рассмотрим здесь его в упрощенном виде, опуская некоторые подробности, относящиеся к обоснованию различных стадий этого вывода. Рассмотрим сначала «двухмерный» газ, молекулы которого могут двигаться лишь в плоскости (например газ, адсорбированный на плоской твердой поверхности). Скорости молекул этого газа могут принимать всевозможные значения от 0 до ∞. Пусть число молекул будет N. Скорость движения молекулы в плоскости можно разбить на слагающие скорости u_x и u_y, параллельно обеим координатным осям, причем

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 \qquad (a)$$

Вероятность того, что скорость некоторой молекулы вдоль оси x в данный момент лежит между u_x и $d_x + du_x$ пропорциональна размеру интервала du_x и зависит от самой скорости u. Эту последнюю зависимость мы выразим множителем $f(u_x)$, представляющим некоторую функцию от u_x, вид которой нам предстоит определить. Таким образом, искомая вероятность равна $f(u_x)du_x$, а число молекул, имеющих в некоторый данный момент скорости, лежащие в рассматриваемом интервале, равно, очевидно, $dN_x = N\cdot f(u\ )\cdot du_x$. Аналогично этому для числа молекул, имеющих в заданный момент слагающие скоростей вдоль оси y, лежащие между u_y и u_y+du_y, будем иметь $dN_y = N\cdot f(u_y)\cdot du_y$. По известной теореме из теории вероятностей* вероятность того, что рассматриваемая молекула будет одновременно иметь слагающие скоростей по обеим координатным осям, лежащие в указанных пределах, равна произведению вероятностей, найденных выше, и число молекул, удовлетворяющих этому условию, $dN_{x,y} = N\cdot f(u_x)\cdot f(u_y)\cdot du\ \cdot du_y$.

Для того чтобы найти вид $f(u)$, можно поступить следующим образом. Для определенной заданной (и, следовательно, при данных условиях постоянной) скорости u определенное значение будет иметь также и произведение $f(u)\,du$, характеризующее вероятность этой скорости. Диференцируя (а) при постоянной u и только что написанное произведение при постоянном его значении, мы получаем следующие зависимости:

$$u_x du_x + u_y du_y = 0 \qquad \text{и} \qquad f'(u_x)\, f(u_y)\, du_x + f(u_x)\, f'(u_y)\, du_y = 0$$

Легко видеть, что они могут быть одновременно удовлетворены, лишь если обе $f(u)$ имеют следующий вид:

$$f(u_x) = ae^{-bu_x^2} \qquad \text{и} \qquad f(u_y) = ae^{-bu_y^2}$$

* Вероятность одновременного наступления двух независимых событий равна произведению вероятностей наступления каждого из этих событий в отдельности.

где a и b—постоянные величины, значения которых будут определены ниже. Таким образом, для количества молекул, имеющих в данный момент скорости, слагающие которых лежат между u_x и u_x+du_x и между u_y и u_y+du_y, мы получаем окончательно:

$$dN_{xy}=Nae^{-bu_x^2}ae^{-bu_y^2}du_x du_y=Na^2e^{-bu^2}du_x du_y \qquad (b)$$

Однако задача ставится так, чтобы найти не число молекул, слагающие скоростей которых лежат в указанных границах, а число всех молекул, имеющих скорости между u и $u+du$. Так как одна и та же скорость u может быть достигнута комбинацией разнообразных значений u_x и u_y, то число таких молекул dN_u значительно больше числа dN_{xy}. Для того чтобы его найти, надо просуммировать все dN_{xy}, для которых скорости одинаковы. Это равносильно замене в (b) произведения $du_x du_y$ суммой всех таких произведений, удовлетворяющих данной u [см. соотношение (a)]. Искомая сумма равна площади кольца толщиной du и радиуса u, т. е. она равна $2\pi u du$. Действительно, выбрав в качестве координатных осей слагающие скоростей u_x и u_y, мы можем произведение $du_x du_y$ представить в виде площадки, отстоящей на расстоянии u от начала координат и занимающей часть этого кольца. Любая такая площадка удовлетворяет нашему условию, так что сумма их образует упомянутое кольцо.

Таким образом, для числа молекул, скорости которых лежат в заданный момент между u и $u+du$, мы получаем, сделав соответствующую замену в (b):

$$dN_u=Na^2\cdot 2\pi ue^{-bu^2}du \qquad (c)$$

Значения постоянных a и b можно найти следующим способом. Интегрируя dN_u по всем u от 0 до ∞, мы получаем число молекул, имеющих любые скорости; оно, очевидно, равно общему числу молекул N:

$$N=\int_0^\infty dN_u=2\pi Na^2\int_0^\infty ue^{-bu^2}du$$

Заметив, что последний интеграл равен постоянной величине $1/2b$, получаем:

$$N=\frac{2\pi Na^2}{2b} \quad \text{или} \quad a=\sqrt{\frac{b}{\pi}}$$

Для нахождения постоянной b можно вычислить среднюю энергию ε всех молекул. Она получается из суммы всех энергий $\frac{1}{2}mu^2\,dN_u$, деленной на число молекул N. С другой стороны, согласно (42), эта средняя энергия равна kT, так как для движения в пространстве значение средней энергии равно $\frac{3}{2}kT$, и это движение может быть разбито на три равных слагаемых по трем координатным осям. Ввиду равноценности всех трех направлений эти три слагаемых одинаковы и каждое из них равно $\frac{1}{2}kT$. Для движения в плоскости, составляющегося из двух таких слагаемых, будем иметь в два раза большую величину kT. Таким образом

$$\bar{\varepsilon}=kT=\frac{1}{N}\int_0^\infty \frac{1}{2}mu^2\cdot Na^2\cdot 2\pi ue^{-bu^2}du=\pi ma^2\int_0^\infty u^3e^{-bu^2}du$$

откуда, заметив, что последний интеграл равен $\frac{1}{2}b^2$ и вставив значение a,

$$kT=\frac{\pi ma^2}{2b^2}=\frac{m}{2b}, \qquad \text{или} \qquad b=\frac{m}{2kT}$$

Вставляя значения постоянных a и b в (c), получаем окончательное выражение для числа молекул, движущихся в плоскости и имеющих скорости между u и $u+du$:

$$dN_u = \frac{Nm}{kT} \cdot e^{-\frac{mu^2}{2kT}} u\,du \qquad \text{(d)}$$

Это один из частных случаев закона распределения скоростей для «плоского» газа.

Для движения в пространстве можно повторить те же рассуждения, причем вместо (b) получим

$$dN_{xyz} = Na^3 e^{-bu^2} du_x du_y du_z$$

и вместо (c)

$$dN_u = Na^3 \cdot 4\pi u^2 e^{-bu^2} du \qquad \text{(e)}$$

так как для суммирования по всевозможным du_x, du_y и du_z, соответствующим скорости u, следует брать вместо площади кольца объем шарового слоя в пространстве трех координат: u_x, u_y и u_z, равный $4\pi u^2 \cdot du$. Подставляя в (e) те же значения для a и b, находим

$$dN_u = N \sqrt{\frac{2m^3}{\pi k^3 T^3}} \cdot e^{-\frac{mu^2}{2kT}} \cdot u^2 du \qquad (44)$$

т. е. уравнение (43) Максвелла для газа в объеме.

Значение наиболее вероятной скорости u_m легко можно найти из условия максимума величины N_u. Такое вычисление, подробности которого мы опустим, дает

$$u_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \qquad (45)$$

Закон распределения скоростей можно проверить разными путями на опыте, и такая проверка всегда его подтверждает.

100. Закон распределения энергии. Формулы распределения скоростей представляют собой частные случаи более общего *закона распределения энергии* Больцмана, дающего распределение молекул по энергиям. Энергия молекул может заключаться в кинетической энергии их поступательного движения, вращения и колебаний, а также в потенциальной энергии их взаимодействия между собой и с внешним силовым полем. Вид формулы для распределения молекул по энергиям зависит от рода задачи, однако для этого распределения характерно наличие множителя $e^{-\varepsilon/kT}$ (где ε — энергия), называемого *фактором Больцмана*.

Закон распределения энергии будет рассмотрен подробнее в § 314 с помощью второго начала термодинамики, здесь же ограничимся наиболее важным частным его случаем, когда энергия зависит лишь от двух переменных (две степени свободы), входящих в нее в виде двух квадратичных членов. Примером этого случая может служить поступательное движение молекул в плоскости, для которого $\varepsilon = {}^1/_2 m\,(u_x^2 + u_y^2)$ и для которого распре-

деление Максвелла дает формулу (d) предыдущего параграфа. Подставив в нее $\varepsilon = {}^1/_2 mu^2$ и $d\varepsilon = mu \cdot du$, находим

$$\frac{dN_\varepsilon}{N} = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \cdot d\varepsilon \tag{46}$$

Это выражение дает для отношения чисел молекул, энергии которых лежат между ε_1 и $\varepsilon_1 + d\varepsilon_1$ и между ε_2 и $\varepsilon_2 + d\varepsilon_2$,

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{kT}} \tag{47}$$

Хотя эти соотношения справедливы лишь для указанного выше частного случая движения с двумя степенями свободы, но они остаются приблизительно правильными и для ряда более сложных движений.

В ряде случаев, например в химической кинетике (§ 560), нужно знать число N_E молекул, энергия которых выше некоторого заданного предела E. Для этого надо интегрировать выражение для N_ε от E до ∞. В рассмотренном выше приближении интегрирование (46) дает* важную и часто применяемую формулу

$$N_E = N \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \tag{48}$$

В том же приближении получается для числа z соударений, энергия которых не меньше, чем E, сходное соотношение

$$z = z_0 e^{-\frac{E}{kT}} \tag{49}$$

где z_0—общее число соударений. Строго говоря, это соотношение справедливо лишь для «лобовых» соударений, но оно остается приблизительно правильным и для других родов соударений.

Закон распределения энергии лежит в основе решения многих важнейших статистических задач физики и физической химии.

Для систем, подчиняющихся квантовым условиям, имеет место другое распределение и фактор Больцмана заменяется более сложными функциями от $e^{-\varepsilon/kT}$, как будет пояснено в § 315 и 316. Это отвечает переходу от классической статистики Больцмана к квантовой статистике, в которой классическая статистика играет роль предела, справедливого при достаточно высоких температурах.

---

* $$N_E = \int_E^\infty dN_\varepsilon = \int_E^\infty N \cdot \frac{1}{kT} \cdot e^{-\varepsilon/kT} \cdot d\varepsilon = N \cdot e^{-E/kT}$$

101. Средние скорости молекул. Средняя квадратичная скорость молекул дается выражением (40). Подставляя в него $pV=RT$ и $R=8{,}315\cdot 10^7$ *эрг/град*, находим

$$u=\sqrt{\frac{3RT}{M}}=1{,}579\cdot 10^4\sqrt{\frac{T}{M}}\ \textit{см/сек} \qquad (50)$$

где $M=mN_0$—масса одного моля, или молекулярный вес.

Если для вывода газовых законов надо пользоваться средней квадратичной скоростью $\bar{u}$, то для рассматриваемых в следующих параграфах задач более важна средняя арифметическая скорость $\bar{u}_a$, отличающаяся от средней квадратичной постоянным множителем, как видно из (43а). В согласии с этим выражением

$$\bar{u}_a=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}=1{,}457\cdot 10^4\sqrt{\frac{T}{M}}\ \textit{см/сек} \qquad (51)$$

Средние скорости молекул не зависят от давления; они пропорциональны корню квадратному из температуры и обратно пропорциональны корню квадратному из молекулярного веса.

Величины средних арифметических скоростей в *м/сек* для газов при 0°С даны в табл. 12. (стр. 144).

102. Средняя длина пути. Средней длиной свободного пути молекул называется средняя величина расстояния, пробегаемого молекулой между двумя столкновениями. Эта величина может быть найдена несколькими независимыми способами, например из вязкости, теплопроводности или диффузии газов, величины которых зависят от нее.

а) *Вязкость* (или внутреннее трение) проявляется в том, что движущиеся слои газа или жидкости увлекают за собой соседние неподвижные слои. Сила, действующая на увлекаемый слой, пропорциональна площади, расстоянию между слоями и их относительной скорости. Коэфициент пропорциональности η называется *коэфициентом вязкости* (или, короче, просто *вязкостью*). Для разных газов в нормальном состоянии величины η изменяются от $0{,}8\cdot 10^{-4}$ до $3\cdot 10^{-4}$ абс. единиц вязкости (пуазы, см. § 137). Причина вязкости заключается в том, что при своем беспорядочном тепловом движении молекулы из движущегося слоя газа вторгаются в неподвижный и обратно. Молекулы движущегося слоя увлекают в своем поступательном движении молекулы неподвижного слоя, которые, в свою очередь, тормозят поступательное движение первых.

Коэфициент вязкости η связан с средней длиной пути $\bar{l}$ соотношением

$$\eta=\frac{1}{3}\,d\bar{u}_a\bar{l} \qquad (a)$$

где d—плотность газа (масса 1 *см*^{3} в *г*), u_a—средняя арифметическая скорость (51).

Вязкость идеального газа не зависит от его плотности, так как $\bar{u}_a$ от нее не зависит, d пропорциональна и $\bar{l}$ обратно пропорциональна ей.

В противоположность жидкостям вязкость газов растет с температурой, а именно пропорционально $\sqrt{T}$. При высоких давлениях и низких темпе-

ратурах соотношение (a) перестает быть справедливым, а для зависимости η от T надо применять упоминаемую ниже поправку Сезерленда.

б) *Теплопроводность*. Если два слоя газа с разными температурами соприкасаются, то молекулы горячего слоя, врываясь в холодный слой, передают при столкновениях его молекулам избыточную кинетическую энергию, а молекулы холодного слоя, попадая в горячий слой, отбирают от его более быстрых молекул часть их кинетической энергии. Так как средняя кинетическая энергия пропорциональна температуре, то в результате обоих процессов горячий слой охлаждается, а холодный нагревается, т. е. теплота переходит от первого ко второму. Второе начало термодинамики (§ 231) показывает, что без внешних воздействий процесс идет именно в направлении выравнивания температур, а не в обратном, и что он прекращается после того, как температуры сравняются.

Количество теплоты, переносимой в единицу времени через единицу сечения площадки, разделяющей оба слоя, пропорционально градиенту (падению) температуры вдоль направления теплопередачи. Коэфициент пропорциональности k называется *коэфициентом теплопроводности*. Он связан со средней длиной пути $\bar{l}$, средней арифметической скоростью $\bar{u}_a$, плотностью d и молярной теплоемкостью C_v (при постоянном объеме) соотношением:

$$k=\frac{1}{3}\cdot\frac{A\bar{l}d\bar{u}_aC_v}{M} \tag{b}$$

где M—молекулярный вес и A—коэфициент, зависящий от рода газа (от 1,5 до 2,5).

Из этого соотношения видно, что теплопроводность газа, как и его вязкость, не зависит от давления. Действительно, плотность пропорциональна и средняя длина пути обратно пропорциональна давлению, так что произведение ld, равно как и скорость $\bar{u}$ и теплоемкость C_v, от него не зависят.

Комбинируя (a) с (b), находим соотношение между вязкостью и теплопроводностью

$$k=\frac{A\eta C_v}{M} \tag{c}$$

Если длины, скорости и время выражены в *см*, *см/сек* и сек., плотности в *г/см³* и количества теплоты в *кал*, то k численно равен количеству малых калорий теплоты, переносимых в 1 сек. через площадку в 1 *см²*, если перпендикулярно к ней температура падает на 1° на каждый *см* (градиент температуры равен единице). Величины k для разных газов изменяются в широких пределах от $1{,}5\cdot10^{-5}$ до $40\cdot10^{-5}$ *кал/см·сек·град**.

На теплопроводности газов основаны применяемые в технике автоматические регистрирующие газоанализаторы разных конструкций. На пути газового потока помещается проволока, нагреваемая электричеством. В зависимости от состава смеси и, следовательно, от ее теплопроводности меняется теплоотдача проволоки и ее температура. Последняя может быть найдена по электрическому сопротивлению проволоки. На аналогичном принципе основан манометр Пирани, применяемый в лабораториях для измерения очень малых давлений газов, для анализа смесей водорода и дейтерия, орто- и параводорода и т. д

в) *Диффузия*. Диффузия газа от большей концентрации к меньшей пропорциональна сечению поверхности раздела и градиенту концентрации в на-

---

* Теплопроводность не следует смешивать с конвекционным переносом теплоты, когда весь объем газа течет от области с более высокой к области с более низкой температурой вследствие разности плотностей.

правлении диффузии. Коэфициент пропорциональности D называется *коэфициентом диффузии*. Он связан со средней длиной пути $\bar{l}$ и средней арифметической скоростью $\bar{u}_a$ соотношением

$$\bar{l}=\frac{3D}{\bar{u}_a} \tag{52}$$

Эта формула верна лишь приблизительно. Из нее и (а) следует зависимость между диффузией и вязкостью:

$$D=\frac{\eta}{d} \tag{52a}$$

Для лучшего согласия с опытом правую часть следует умножить на поправочный коэфициент 1,3—1,5, в зависимости от рода газа.

Если для длины и времени применять абсолютные единицы, то коэфициент диффузии D численно равен числу молей газа, проходящих в секунду через 1 $см^2$ поверхности раздела, если перпендикулярно к ней концентрация изменяется на единицу на каждый *см* (градиент концентрации равен единице). Для разных газов в нормальном состоянии D имеет величины порядка 0,1—1,5 $см^2/сек$.

Как видно из (52) или (52а), коэфициент диффузии D обратно пропорционален плотности и прямо пропорционален $T^{3/2}$.

Диффузию не следует смешивать с течением газа от большего давления к меньшему, когда перемещается весь объем газа. Оба процесса протекают одновременно и независимо один от другого.

Более сложные соотношения получаются, если газ *1* диффундирует в газ *2*. Тогда коэфициент диффузии зависит от природы и концентрации обоих газов

$$D_{12}=\frac{1}{3}\cdot\frac{\bar{u}_1\bar{l}_1n_1+\bar{u}_2\bar{l}_2n_2}{n_1+n_2}$$

где n_1 и n_2—числа молей (или молекул) обоих газов в смеси, причем $D_{12}=D_{21}$.

г) Величины средних длин пути $\bar{l}$ для некоторых газов даны в табл. 12. Разные методы дают заметно расходящиеся результаты.

Как легко понять, столкновения между молекулами тем более часты и, следовательно, средние длины пути $\bar{l}$ тем меньше, чем больше диаметр δ молекул. Как будет показано в следующем параграфе, обе величины связаны соотношением

$$\delta^2=\frac{1}{\sqrt{2}\pi n\bar{l}} \tag{d}$$

где n—число молекул в 1 $см^3$ (2,687·10^{19} при 0° и 1 *ат*). Этим путем вычислены *газокинетические диаметры* разных молекул, приведенные в табл. 12. Они все близки к 2—5 Å в согласии с тем, что дают другие методы.

Следует, однако, отметить, что это—не истинные диаметры молекул, а расстояния наибольшего сближения их центров при столкновениях, т. е. диаметры их сфер действия с точки зрения кинетической теории. Для других явлений эти сферы действия могут быть иными; поэтому разные пути дают сильно различающиеся диаметры молекул, но всегда они равны нескольким Å.

Средняя длина пути, как видно из (d), обратно пропорциональна плотности газа, т. е. обратно пропорциональна давлению и прямо пропорциональна абсолютной температуре. На самом деле, однако, нужно принять в расчет добавочный фактор—взаимодействие молекул. Это приводит к тому, что $\bar{l}$ изменяется пропорционально не T, но $T\left(\frac{T}{c+T}\right)$. Выражение в скобках

представляет собой поправку Сезерленда (1893), которая должна быть принята во внимание также и в остальных формулах этого параграфа. Величина c изменяется от 100 до 1000 в зависимости от рода газа.

103. Среднее число столкновений. Разделив среднюю скорость молекулы $\bar{u}$, т. е. путь, проходимый ею в секунду, на среднюю длину пути $\bar{l}$, т. е. на отрезок этого пути между двумя столкновениями, мы получим, очевидно, среднее число столкновений

$$\bar{z} = \frac{\bar{u}}{\bar{l}} \tag{a}$$

испытываемых каждой молекулой за секунду. Величины $\bar{z}$ для разных газов даны в табл. 12. Они очень велики: порядка десяти миллиардов столкновений ежесекундно, если газ находится в нормальном состоянии.

Число столкновений зависит от диаметра δ молекулы, входящего в выражение для $\bar{l}$. Расчет дает для идеального газа

$$\bar{z} = \sqrt{2}\pi\,\delta^2 n \bar{u}_a = 4\sqrt{\pi}\,\delta^2 n \sqrt{\frac{RT}{M}} \tag{53a}$$

где n—число молекул в 1 $см^3$, $\bar{u}_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ есть средняя арифметическая скорость и M—молекулярный вес.

Общее число z_0 всех столкновений всех молекул в 1 $см^3$ за 1 сек. получается умножением $\bar{z}$ на n и делением на 2, так как в каждом столкновении принимают участие две молекулы:

$$z_0 = 2\sqrt{\pi}\,\delta^2 n^2 \sqrt{\frac{RT}{M}} \tag{53b}$$

При 0°C и 1 *ат* это число имеет величину порядка 10^{28} столкновений в 1 $см^3$ за 1 сек.

Для химической кинетики важно число столкновений молекул сорта *1* с молекулами сорта *2* в смеси обоих газов. Если 1 $см^3$ содержит n_1 молекул *1* и n_2 молекул *2*, то число таких столкновений в нем за 1 сек.

$$z_0 = \pi\left(\frac{\delta_1+\delta_2}{2}\right)^2 n_1 n_2 \sqrt{\bar{u}_1^2 + \bar{u}_2^2} = 2\sqrt{2\pi}\,\bar{\delta}^2 n_1 n_2 \sqrt{RT\frac{M_1+M_2}{M_1 M_2}} \tag{54a}$$

где M_1 и M_2—молекулярные веса обоих газов и $\bar{\delta} = (\delta_1+\delta_2)/2$ средний диаметр их молекул.

Для химической кинетики представляет интерес также число ударов молекул об 1 $см^2$ стенки за 1 сек.

$$z_0 = \frac{n}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{RT}{M}} \tag{55a}$$

Во всех этих выражениях удобнее заменить числа n молекул в 1 *см*³ концентрациями $c=1000n/N_0$, т. е. числами молей в литре. Сделав эту замену и введя $R=8{,}315\cdot 10^7$ *эрг/град* и $N_0=6{,}023\cdot 10^{23}$, находим окончательно:

1) для числа столкновений в 1 *см*³ за 1 сек.

одинаковых молекул

$$z_0=1{,}173\cdot 10^{46}\,\delta^2c^2\sqrt{\frac{T}{M}} \tag{53}$$

разнородных молекул (двух газов)

$$z_0=1{,}658\cdot 10^{46}\,\overline{\delta^2}c_1c_2\sqrt{\frac{T(M_1+M_2)}{M_1M_2}} \tag{54}$$

2) для числа ударов об 1 *см*² стенки

$$z_0=2{,}191\cdot 10^{24}\,c\sqrt{\frac{T}{M}} \tag{55}$$

Из этих соотношений видно, что число столкновений растет пропорционально $\sqrt{T}$ и пропорционально квадрату давления, но число ударов о стенку растет пропорционально давлению в первой степени.

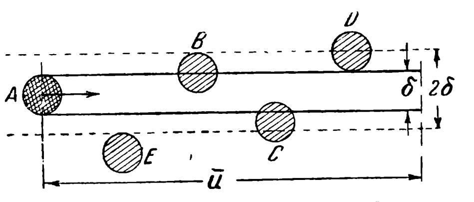


Рис. 38. Схема столкновений молекул.

Зависимость (53а) можно получить путем следующих упрощенных рассуждений. Пусть молекула A (рис. 38) движется прямолинейно со скоростью $\bar{u}$ в трубке, просвет которой точно равен диаметру δ молекулы. Длина трубки равна $\bar{u}$, так что молекула пробегает ее в 1 сек. На своем пути она будет задевать лишь те молекулы, центры которых находятся в цилиндре с диаметром 2δ (например, будут задеты частицы B и C, но не частицы D или E). В этом цилиндре число молекул равно его объему $\pi\delta^2\bar{u}$, умноженному на число n молекул в 1 *см*³, откуда число соударений, испытываемых молекулой A на ее пути в трубке, т. е. за одну секунду, будет:

$$z=\pi\,\delta^2n\,\bar{u}$$

Это число должно быть умножено на $\sqrt{2}$, как показывает более точный расчет, для учета движения встречаемых молекул, которые мы для простоты предполагали неподвижными; это приводит к (53а).

Подставляя (а) в (53а), находим для $\bar{l}$ выражение (d) предыдущего параграфа. При низких температурах должна быть принята во внимание указанная там же поправка Сезерленда.

104. Крайне разреженные газы. Длина свободного пути обратно пропорциональна давлению. Она растет примерно до 1 *см* при $p=0{,}01$ *мм* рт. ст., а при наивысшем вакууме, достижимом в лабораторных условиях, измеряется километрами. В соответствии с этим уменьшается число столкновений в секунду от тысяч в первом случае до 0,1 во втором, вместо миллиардов при 1 *ат*. Таким образом, при очень малых давлениях средняя длина пути $\bar{l}$ больше размеров сосуда, и большинство молекул успевает долететь до его стенки без столкновений друг с другом.

Такие связанные с числом столкновений свойства, как вязкость, теплопроводность и диффузия, испытывают существенные изменения при переходе

к очень малым давлениям, и зависимости, показанные в предыдущем параграфе, становятся неприменимыми. Течению крайне разреженного газа препятствует уже не его внутреннее трение, связанное с соударениями, а внешнее трение газа о стенки сосуда, и законы этого внешнего трения иные, чем у вязкости, которая в этом случае теряет физический смысл. Теплопроводность, которая при больших давлениях не зависит от давления, теперь осуществляется непосредственным переносом теплоты от одной стенки к другой летящими между ними молекулами. Поэтому в крайне разреженных газах теплопроводность пропорциональна числу молекул, т. е. давлению. На быстром уменьшении теплопроводности разреженных газов с уменьшением давления основано устройство сосудов Дьюара, в которых теплоизоляция достигается благодаря слою возможно лучшего вакуума между двойными стенками посеребренного сосуда.

Законы идеальных газов и уравнение состояния $pv = RT$ остаются справедливыми и для крайних разрежений; это следует из того, что при их выводе нам не приходилось принимать во внимание взаимные столкновения молекул.

На свойствах крайне разреженных газов основаны современные насосы разных типов для высокого вакуума, доводящие разрежение до 10^{-7} *мм* рт. ст., и разные высоковакуумные манометры. Применение высокого вакуума стало необходимой предпосылкой большого числа важнейших физических и физико-химических исследований. Не менее широко применение его в технике изготовления ламп накаливания и разнообразных электровакуумных приборов*.

В. Реальные газы

105. Отступления от законов идеальных газов. Простые законы идеальных газов получаются из кинетической теории при уже указанных выше упрощающих предпосылках, а именно:

1) не принимается во внимание собственный объем молекул, иными словами, свободный объем, в котором они могут двигаться, отождествляется с объемом всего сосуда;

2) не принимаются во внимание силы взаимодействия между молекулами, так что движение каждой из них между двумя столкновениями предполагается прямолинейным, как если бы остальные молекулы отсутствовали;

3) предполагается, что при столкновениях молекулы ведут себя как вполне упругие шарики.

Очевидно, что допущения 1 и 2 никогда точно не соблюдаются и что они тем более справедливы, чем меньше плотность газа. Действительно, при малых плотностях собственный объем молекул составляет лишь очень небольшую долю объема сосуда и может поэтому не приниматься во внимание, и кроме того, значительную часть времени молекулы пребывают в большом отдалении одна от другой, так что их взаимодействие играет сравнительно малую

---

* О технике и применении высокого вакуума см. А. А. Иванов, Электровакуумная техника, 1944; С. Дешман, Техника высокого вакуума, 1933; Н. А. Капцов, Физические явления в вакууме и разреженных газах, 1933.

роль. Чем больше плотность, т. е. чем ниже температура и выше давление, тем более заметны отступления от законов идеальных газов. Эти отступления также растут с увеличением размера и сложности молекул, так как при этом уменьшается их прочность и они больше отклоняются от идеальной модели совершенно упругих шариков.

Отступления от закона Бойля можно легко обнаружить на изотермах для pv в функции от p, которые для идеальных газов представляют собой горизонтальные прямые (см. рис. 35). На рис. 39

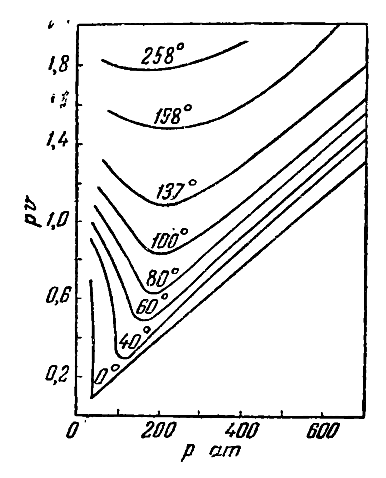


Рис. 39. Изотермы CO_2.

Рис. 40. Изотермы He, H_2 и N_2.

дан ряд таких изотерм для CO_2 при высоких давлениях, обнаруживающих очень большие отступления от идеального газового состояния. В табл. 13 представлены для CO_2 значения pv при 40°С, причем условно принято $pv=1$ при $p=1$ *ат*. Это произведение вместо того чтобы оставаться постоянным, сначала падает, проходит через минимум около 100 *ат* и затем растет. Для более простых (по строению молекул) газов отклонения при умеренных давлениях не так велики, но они становятся большими при высоких давлениях, как видно из рис. 40.

Из рис. 39 видно, что отклонения от закона Бойля растут с понижением температуры; при очень низких температурах они становятся очень значительными уже при давлениях в несколько атмосфер.

Отклонения от закона Гей-Люссака выражаются в изменчивости коэфициента расширения α и в отклонении его от величины $1/273{,}15=0{,}0036610$, справедливой для идеальных газов. Несколько примеров приведены в табл. 14.

Таблица 13

Отклонения газообразной CO_2 от закона Бойля

p *am*	$pv_{набл.}$	$pv_{выч.}$	p *am*	$pv_{набл.}$	$pv_{выч.}$
1	1,000	1,000	100	0,271	0,347
10	0,957	0,967	200	0,411	0,551
25	0,881	0,902	500	0,861	1,160
50	0,743	0,772	1000	1,564	2,118
80	0,373	0,418			

Таблица 14

Коэфициенты термического расширения α газов при высоких давлениях (0°—100°C)

p *am*	H_2	N_2	CO_2
0	0,00366	0,00366	0,00366
100	0,00355	0,00422	0,04137
200	0,00332	0,00433	0,01115
500	0,00278	0,00315	0,00349
1000	0,00218	0,00200	0,00206

Отклонения от закона Авогадро можно обнаружить по отклонению приведенного к нормальному состоянию объема одного моля глаза от предельной величины 22,415 *л*.

Отклонения от закона Дальтона выражаются в том, что наблюдаемые общие давления газовых смесей не равны сумме парциальных давлений, вычисляемых из уравнения идеальных газов по составу этих смесей и занимаемому ими объему.

106. Уравнение состояния реальных газов. Задача нахождения достаточно общего и точного уравнения состояния реальных газов еще не разрешена. В таком уравнении надо общий объем уменьшить на величину b, отвечающую собственному объему молекул (но не равную ему, так как даже в состоянии предельной скученности молекулы не сплошь заполняют занятую ими часть объема). Далее, взаимные притяжения молекул, называемые *ван-дер-ваальсовыми силами* (§ 177), действуют в том же направлении, что и внешнее давление, и могут рассматриваться как внутреннее давление Π, прибавляющееся к измеренному внешнему давлению p.

Таким образом, необходимо в уравнении идеальных газов заменить v на $v-b$ и p на $p+\Pi$, что дает:

$$(p+\Pi)(v-b)=RT$$

При больших плотностях следовало бы еще принять во внимание силы отталкивания, о чем подробнее сказано в § 147.

Ван-дер-Ваальс (1878) показал, что поправка b равна учетверенному собственному объему молекул. Для Π он на основании теоретических соображений принял пропорциональность квадрату плотности или обратную пропорциональность квадрату объема: $\Pi=a/v^2$, где a—постоянная, величина которой зависит от рода газа. Таким образом, мы приходим к известному *уравнению состояния Ван-дер-Ваальса*

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT \tag{56}$$

Это уравнение удовлетворительно описывает поведение реальных газов при умеренно высоких давлениях, однако не дает точного совпадения с опытными данными. В последнем столбце табл. 13 даны (в условных единицах) величины pv для CO_2 при 40°C, вычисленные из уравнения Ван-дер-Ваальса. Главные причины расхождения этого уравнения с опытом при очень высоких давлениях лежат в изменчивости «постоянных» a и b с изменением состояния и в наличии сил отталкивания между молекулами, которые в этом уравнении не учитываются. Были предложены многочисленные более сложные уравнения состояния, представляющие собой различные видоизменения уравнения Ван-дер-Ваальса. Некоторые из них более точны для тех или иных частных случаев, но ни одно не имеет существенных преимуществ перед уравнением Ван-дер-Ваальса при рассмотрении проблемы реальных газов в общем виде.

Дальше будет показано, что значение этого уравнения далеко не исчерпывается даваемой им связью между p, v и T для реальных газов. Гораздо важнее то, что оно предсказывает и объясняет рассматриваемые ниже критические явления.

Обратная пропорциональность внутреннего давления квадрату объема v не может быть строго доказана элементарным путем. Качественно справедливость этой простой зависимости может быть пояснена следующим образом. Окружим мысленно каждую молекулу газа сферой, ограничивающей область действия междумолекулярных сил. Тогда данная молекула испытывает действие всех окружающих ее молекул, находящихся в этой сфере. Число их пропорционально концентрации газа. В свою очередь, число таких сфер равно числу молекул газа, т. е. тоже пропорционально его концентрации. Таким образом, независимо от природы сил взаимодействия, величина этого взаимодействия пропорциональна квадрату концентрации газа или обратно пропорциональна квадрату его плотности или молярного объема. Величина коэфициента пропорциональности зависит от рода и величины сил взаимодействия, т. е. от природы газа.

107. Исследование уравнения Ван-дер-Ваальса. При малых плотностях v велико, и можно пренебрегать поправочной величиной b в разности $v—b$ так же, как величиной a/v^2 по сравнению с p. Таким образом, с уменьшением плотности газа уравнение Ван-дер-Ваальса неограниченно приближается к уравнению идеальных газов, что отвечает асимптотическому приближению реальных газов к идеальному состоянию.

Уравнение идеальных газов дает для каждой совокупности p и T один определенный объем v. В противоположность этому уравнение Ван-дер-Ваальса, будучи третьей степени относительно v, имеет поэтому три корня, и каждой из совокупностей p, T соответствуют три возможных объема (два значения которых могут быть мнимыми). Смысл этого разъясняется ниже.

Если при постоянной температуре неограниченно увеличивать давление, то уравнение идеальных газов $pv=RT$ дает неограниченное уменьшение объема, который может быть сделан как угодно малым. Это отвечает лежащему в основе теории идеальных газов предположению о точечных молекулах, не имеющих протяженности. На самом деле молекулы имеют собственный объем, и это не позволяет сжимать газ дальше известного предела. Уравнение Ван-дер-Ваальса это учитывает: когда p растет до бесконечности, объем уменьшается до $v_0=b$, а не до нуля.

108. Другие уравнения состояния. Большинство видоизменений уравнения Ван-дер-Ваальса учитывает зависимость a и b от давления, объема и температуры. Из них особо следует отметить часто применяемое для точных расчетов при невысоких давлениях (до десятков атмосфер) уравнение Д. Бертело (1903):

$$\left(p+\frac{a}{v^2T}\right)(v-b)=RT \tag{57}$$

в котором внутреннее давление П положено обратно пропорциональным не только квадрату объема, но и температуре.

Г. Критические явления

109. Критическое состояние. Увеличивая давление и понижая температуру, можно все газы превратить в жидкости. Однако оказалось, что для каждого газа имеется предельная температура, выше которой он не может быть сжижен, как бы сильно ни увеличивать давление. Существование такой *критической температуры* было предсказано Д. И. Менделеевым в 1860 г. и позже экспериментально обнаружено Эндрюсом (1869). Неудачи прежних попыток сжижения таких газов, как H_2, N_2 и O_2, долго считавшихся несжижаемыми, объясняются тем, что их сжимали при температурах выше критической.

Ниже критической температуры для сжижения газа нужно приложить тем менее высокое давление, чем ниже температура.

Например, для сжижения водяного пара при 100°С нужно давление 760 *мм*, а при 0°С достаточно давления в 4,6 *мм*. То давление, которое нужно приложить к газу для сжижения его при критической температуре, называется *критическим давлением*, а объем при этой температуре называется *критическим объемом*. Очевидно, что критическое давление есть наибольшее давление, которое может иметь пар над жидкостью, так как увеличению этого давления будет препятствовать при постоянной температуре конденсация пара, а при повышении температуры жидкость уже не может существовать.

Состояниее, отвечающе критическому давлению, критической температуре и критическому объему, называется *критическим состоянием* или *критической точкой*.

110. Непрерывный переход из жидкого в газообразное состояние. Будем нагревать жидкость в запаянной трубке, не заполненной ею целиком. При повышении температуры плотность жидкости будет уменьшаться, как пcказано на рис. 41 (верхняя кривая), относящемся к эфиру. Одновременно с этим будет увеличиваться плотность пара над жидкостью (нижняя кривая), так как все новые количества жидкости будут испаряться в свободную от жидкости часть объема трубки. При некоторой температуре t_c (для эфира 193,8°С) обе кривые встречаются, т. е. плотность жидкости становится равной плотности пара (для эфира 0,2625 $г/см^3$). В этой точке исчезает мениск, разделяющий жидкость и пар, так как не только плотности, но и остальные свойства жидкости и пара сравниваются и все различия между обоими агрегатными состояниями исчезают. При этой температуре и выше ее трубка наполнена однородным веществом. Температура t_c исчезновения мениска называется *критической температурой*, а давление в трубке при t_c называется *критическим давлением*.

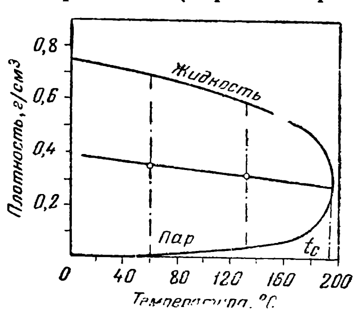


Рис. 41. Плотности жидкого и парообразного эфира.

Ичезновение мениска—один из наиболее распространенных способов нахождения критической температуры. Если трубка соединена с манометром, то одновременно с этим может быть измерено критическое давление.

При температурах ниже критической переход из жидкого состояния в газообразное происходит скачком в точке кипения. В критической точке этот переход происходит постепенно без разрыва непрерывности в свойствах. В этом смысле говорят о *непрерывном* переходе из жидкого в газообразное состояние.

По мере приближения к критической температуре «скорость» dD/dT уменьшения плотности жидкости и увеличения плотности пара растет (рис. 41). При температуре t_c она бесконечно велика, так как в этой точке касательная к кривой плотностей вертикальна.

Для более точного нахождения этой точки служит *правило прямой линии*, согласно которому середины ординат между кривыми плотности пара и жидкости для всех температур лежат на одной прямой, идущей от критической точки (рис. 41).

111. Критическая опалесценция. Около критической точки наступает интересное явление, сильно облегчающее наблюдение момента исчезновения мениска. Непосредственно около критической температуры наблюдается сильная опалесценция содержимого трубки, напоминающая опалесценцию мутной неоднородной среды.

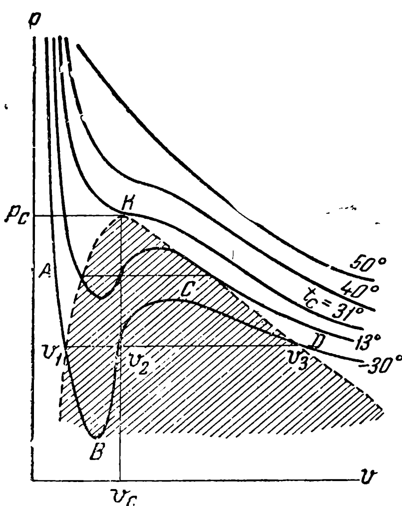


Рис. 42. Изотермы Ван-дер-Ваальса.

Теория этой *критической опалесценции* была развита, в полном согласии с опытом, Смолуховским (1908) и Эйнштейном (1910) после ряда неудачных попыток других авторов. По этой теории критическая опалесценция является результатом нарушения равномерного пространственного распределения молекул при их беспорядочных движениях. Это нарушение вызывает отклонения (*флуктуации*) плотности в разных частях жидкости от средней плотности, которая соответствовала бы совершенно равномерному распределению. Участки с неодинаковой плотностью имеют разные показатели преломления и этим обусловливается рассеяние света (*эффект Тиндаля*). Оно достигает особой интенсивности вблизи критической точки, где сжимаемость жидкости очень велика, и поэтому нарушения однородности в плотностях, не вызывая значительных изменений давления, лишь медленно выравниваются. Расчет показывает, что около критической точки средние флуктуации плотностей в участках, размер которых имеет порядок длины световой волны, достигают 1%.

112. Теория критических явлений. Теоретическое обоснование критических явлений непосредственно связано с уравнением Ван-дер-Ваальса. Вернемся к анализу последнего.

На рис. 42 изображено несколько изотерм, вычисленных из этого уравнения. В отличие от изотерм идеального газа (см. рис. 33) это сложные кривые с двойным изгибом. Для $T<T_c$ одному давлению отвечают три вещественных корня, например объемы v_1, v_2 и v_3 на изотерме $ABCD$, а для $T>T_c$ лишь один корень вещественный, а два остальных мнимые и лишены физического смысла. Из трех вещественных корней первый v_1 соответствует жидкости, а третий v_3—ее пару. Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса охватывает не только газообразное состояние (ветвь

CD), но и жидкое (ветвь AB). Переход из одного в другое происходит между v_1 и v_3. По мере повышения температуры все три объема v_1, v_2 и v_3 сближаются и на изотерме T_c они сливаются в точке K. Это, очевидно, критическая точка, где объем жидкости равен объему пара. Выше T_c остается для каждого давления лишь один объем; это область, где газ уже не может быть превращен в жидкость ни при каких давлениях. По мере повышения температуры изотермы все больше приближаются к равносторонним гиперболам идеальных газов.

Средний из корней v_2 отвечает неустойчивому и поэтому физически нереализуемому состоянию жидкости с объемом v_2, превышающим ее нормальный объем v_1, или газа с объемом v_2, меньшим, чем его нормальный объем v_3.

Попадая в область $v_1Bv_2Cv_3$ изотермы, вещество распадается на газ с объемом v_3 и жидкость с объемом v_1, так что фактически переход из жидкого в газообразное состояние происходит скачком от v_1 к v_3. Положение горизонтальной прямой $v_1v_2v_3$ определяется тем, что площадь v_2Cv_3 должна быть равна площади v_1Bv_2. Последнее может быть доказано термодинамическим путем.

Для всех изотерм ниже T_c неустойчивые состояния лежат в заштрихованной части площади, ограниченной пунктирной кривой, проходящей через объемы v_1 и v_3 всех изотерм.

Таким образом, существование критической точки тесно связано с отступлением газов от идеального состояния, и эта точка должна быть связана с постоянными a и b уравнения Ван-дер-Ваальса, выражающими отклонения от законов идеальных газов. Эту связь легко найти: надо найти значения v, p и T в точке K слияния всех трех корней, т. е. в критической точке.

В самом общем виде кубическое уравнение может быть представлено в виде $(v-v_1)(v-v_2)(v-v_3)=0$, где v_1, v_2 и v_3—его корни. В критической точке $v_1=v_2=v_3=v_c$ и для нее $(v-v_c)^3=0$. Раскрыв скобки, получаем

$$v^3-3v_cv^2+3v_c^2v-v_c^3=0 \tag{a}$$

С другой стороны, раскрыв скобки в уравнении (56) Ван-дер-Ваальса и группируя члены по степеням v, получаем

$$v^3-\left(\frac{RT}{p}+b\right)v^2+\frac{a}{p}v-\frac{ab}{p}=0$$

Для критической точки $p=p_c$ и $T=T_c$, что дает

$$v^3-\left(\frac{RT_c}{p_c}+b\right)v^2+\frac{a}{p_c}v-\frac{ab}{p_c}=0 \tag{b}$$

Уравнения (a) и (b) тождественны, и коэфициенты при равных степенях v должны в них быть одинаковыми. Поэтому

$$3v_c = \frac{RT_c}{p_c} + b, \quad 3v_c^2 = \frac{a}{p_c}, \quad v_c^3 = \frac{ab}{p_c}$$

Решая эту систему уравнений, находим связь между постоянными a, b и R уравнения Ван-дер-Ваальса и критическими p_c, v_c и T_c:

$$\begin{aligned} a &= 3p_c v_c^2 & \qquad & p_c = \frac{a}{27b^2} \\ b &= \frac{v_c}{3} & \text{или} \qquad & v_c = 3b \\ R &= \frac{8}{3}\cdot\frac{p_c v_c}{T_c} & \qquad & T_c = \frac{8}{27}\cdot\frac{a}{Rb} \end{aligned} \tag{58}$$

Таким образом, из опытных изотерм можно найти критическую точку и, обратно, из критических данных можно построить изотермы реального газа (все это с точностью, соответствующей точности уравнения Ван-дер-Ваальса).

В табл. 15 приведены опытные критические данные для ряда газов и вычисленные из них значения для a и b. Например, для CO_2 вычисляется $a = 3,60$ и $b = 0,0427$, в то время как опытным изотермам (см. рис. 39) соответствуют величины 3,77 и 0,046. Из последних находим $T_c = 298°C$ (вместо 304,2°), $p_c = 72$ *ат* (вместо 72,9) и $v_c = 0,14$ *см*³ (вместо 0,19).

Таблица 15

Критические данные и постоянные a и b уравнения Ван-дер-Ваальса

Вещество	t_c °C	p_c *ат*	a	b	$\frac{p_c v_c}{RT_c}$
He	−267,9	2,26	0,0341	0,0237	0,320
H_2	−240,0	12,8	0,245	0,0219	0,331
N_2	−147,1	33,5	1,345	0,0385	0,292
O_2	−118,8	49,7	1,360	0,0318	0,292
CO_2	+ 31,0	72,9	3,60	0,0427	0,287
NH_3	+132,4	112	4,17	0,0373	0,242
H_2O	+374	217,5	5,47	0,0326	0,224

Выражение для R в (58) дает $p_c v_c = {}^3/_8\, RT_c = 0,375\, RT_c$ вместо $p_c v_c = RT_c$ для идеального газа. В действительности же $p_c v_c / RT_c$ не равно 0,375, а находится в пределах от 0,2 до 0,35 для

разных газов (табл. 15), что объясняется неточностью уравнения Ван-дер-Ваальса.

Величины a для разных газов очень различны, что объясняется большими различиями в величинах межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил. Наоборот, величины b изменяются лишь в узких пределах от 0,02 до 0,05, что объясняется малыми различиями в геометрических размерах молекул. Если радиус молекулы равен r *см*, то суммарный объем молекул одного моля равен $^4/_3\, \pi r^3 N_0$ *см*^{3}, где $N_0 = 6{,}02 \cdot 10^{23}$—постоянная Авогадро. С другой стороны, как указывалось, этот объем равен $b/4$ литра. Приравнивая оба выражения и умножив b на 1000 для перехода от *л* к *см*^{3}, находим, что указанным пределам величин b соответствуют радиусы молекул от 1,2 до 1,7 Å в согласии с другими данными.

113. Сжижение газов. Сжиженные газы получили в технике широкие и разнообразные применения. Особенно важно получение жидкого воздуха для охлаждения и для добывания из него кислорода фракционной разгонкой (для интенсификации процессов горения и доменной плавки, сварки и др.) и азота (для синтеза аммиака). Сейчас это единственный промышленный способ получения этих газов в большом масштабе.

Из вышесказанного ясно, что для сжижения газа необходимо его охладить ниже критической температуры. Для таких легко сжижаемых газов, как NH_3, CO_2 и SO_2, достаточно сжатия при комнатной температуре или после небольшого предварительного охлаждения. Этим путем с помощью чередующихся сжижения и испарения NH_3, SO_2 или, еще лучше, CCl_2F_2 («фреон») получают холод в рефрижераторах и для производства искусственного льда.

Если критическая температура значительно ниже комнатной, то приходится применять более сложные методы. На практике нашли применение три принципа получения холода, необходимого для охлаждения газа ниже критической температуры.

Чаще всего пользуются тем, что при дросселировании (быстром расширении предварительно сжатого газа через тонкое отверстие без совершения внешней работы) большинство газов охлаждается (машина Линде, 1895). Эффект дросселирования определяется величиной коэфициента $a = \frac{\partial T}{\partial p}$, зависящего от рода газа, давления и температуры (вид функции определяется термодинамическим путем*). Для большинства газов при умеренных температурах $a > 0$, т. е. дросселирование сопровождается охлаждением. При повышении p и T наступает инверсия, когда a становится отрицательным, т. е. дросселирование сопровождается нагреванием и не достигает цели. Для водорода и гелия точка инверсии лежит при очень низких температурах (для H_2 при —80°С и для Не еще значительно ниже) и для их сжижения приходится применять каскадный метод (см. ниже).

Вместо дросселирования можно расширять газ, заставляя его совершать внешнюю работу под поршнем компрессора. Обычно комбинируют оба метода. В новом способе П. Л. Капицы (1939) поршневой расширитель заменен турбиной со специально рассчитанными лопастями (40 000 об/мин.). Этим путем можно повысить коэфициент полезного действия машины для сжижения воздуха, сделать прибор значительно более компактным и работать при давлении в несколько атмосфер вместо применявшихся прежде очень высоких давлений.

Для сжижения водорода нужно сначала охладить его ниже точки инверсии, что достигается применением более легко сжижаемых газов, например воздуха. После этого для сжижения достаточно уже сравнительно небольшого

* $a = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{dv}{dT}\right)_p - v\right]$; для идеального газа a равно нулю.

сжатия (малое p_c). Такой каскадный метод раньше применялся и для сжижения воздуха (например в первых работах Пикте 1877, последовательно через SO_2, CO_2 и NO_2). Для сжижения гелия приходится его предварительно охлаждать жидким водородом.

Впервые сжижение газов (SO_2, Cl_2, NH_3, CO_2, N_2O, H_2S и т. д.) наблюдал Фарадей (1823—1841), помещая смесь, выделяющую данный газ при нагревании, в одно колено коленчатой трубки и охлаждая другое колено ее льдом. «Перманентные» газы, критические температуры которых ниже 0°С, этим путем конденсировать, конечно, не удавалось. Сжижения воздуха, кислорода, азота и СО добились Кайете и Пикте (1877), предварительно охлаждая их расширением и испарением более легко сжижаемых газов. Применяя жидкий воздух, кипящий под уменьшенным давлением, в качестве охладителя ($t = -205°$С), Дьюар (1898) впервые получил жидкий водород. Наконец, применяя кипящий жидкий водород под давлением в 6 *см* рт. ст., можно было охладить гелий до —268°С, ниже его критической температуры (—267,8°С) и сжав до 2,3 *ат*, получить его в жидком виде (Каммерлинг-Оннес, 1908). Кипение жидкого гелия под уменьшенным давлением позволяет получить охлаждение до —272,3°С ($T = 0{,}9$).

Охлаждая сжиженные газы быстрым испарением под уменьшенным давлением, можно их получить в твердом виде. Для получения твердого CO_2 достаточно выпускать жидкость из баллона в мешок из кисеи. Быстрое испарение вызывает застывание в снегоподобную массу (температура плавления —57°С).

Этими путями не удавалось получить температур ниже 0,7°К. В 1926 г. Дебай предсказал, что быстрое размагничивание парамагнитных тел должно сопровождаться значительным охлаждением. Это было подтверждено на опыте и применено несколькими авторами для получения крайне низких температур. Этим способом, размагничиванием хромокалиевых квасцов, в 1937 г. было достигнуто охлаждение до 0,0034°К.

114. Приведенное уравнение состояния. Введя в уравнение Ван-дер-Ваальса (56) значения постоянных a, b и R из (58), получаем

$$\left(p + \frac{3p_c v_c^2}{v^2}\right)\left(v - \frac{v_c}{3}\right) = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_c v_c}{T_c} T$$

Умножение обеих частей последнего уравнения на $\dfrac{3}{p_c v_c}$ дает

$$\left[\frac{p}{p_c} + 3\left(\frac{v_c}{v}\right)^2\right]\left[3\frac{v}{v_c} - 1\right] = 8\frac{T}{T_c}$$

Наконец, вводя переменные

$$\pi = \frac{p}{p_c}, \quad \varphi = \frac{v}{v_c} \quad \text{и} \quad \tau = \frac{T}{T_c}$$

получаем так называемое *приведенное уравнение состояния* Ван-дер-Ваальса

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau \qquad (59)$$

Величины π, φ и τ называются *приведенными* давлением, объемом и температурой. Таким образом, выражая эти три переменные в долях от критических величин, мы получаем между ними зависимость, в которой снова, как

и в уравнении состояния идеальных газов, не содержится ни одной постоянной, специально характеризующей данное вещество.

Приведенное уравнение состояния показывает, что два различных реальных газа, у которых две из трех приведенных переменных (например π и φ) одинаковы, имеют также и одинаковую приведенную третью переменную (τ). Легко видеть, что тот же результат дало бы не только уравнение Ван-дер-Ваальса, но и любое другое кубическое уравнение состояния с тремя постоянными a, b и R. Утверждение, что для всех газов существует одна и та же общая функция приведенных переменных $f(\pi, \varphi, \tau)=0$, известно под названием *теоремы о соответственных состояниях.*

Ожидать большой точности от (59) не приходится, поскольку лежащее в основе его уравнение Ван-дер-Ваальса само не очень точно. Теорему о соответственных состояниях легко проверить в общем виде, не связывая эту проверку с той или другой формой уравнения состояния. Для этого достаточно нанести на общий чертеж изотермы, изохоры или изобары разных газов в функции от π, φ и τ. Они для разных газов должны дать общую кривую. Однако это оправдывается лишь для химически родственных газов, что не позволяет широко пользоваться на практике ни приведенным уравнением, ни теоремой о соответственных состояниях.

Расхождения между теорией и опытом надо в данном случае отнести на счет того, что кубическая форма уравнения состояния реальных газов с тремя постоянными вообще недостаточно точна. Повидимому, эта неточность обусловлена прежде всего тем, что не были приняты во внимание силы отталкивания между молекулами газа.

Из (56) следует, что при $T=0$ объем жидкости $v_0=b$, что с (58) дает

$$v_0=\frac{v_c}{3}, \quad \text{или} \quad \varphi_0=\frac{1}{3}$$

где φ_0—приведенный объем при $T=0$. Экстраполируя величины v для доступных наблюдению температур до $T=0$, можно приближенно найти v_0. Оказалось, что v_c/v_0 не всегда равно 3, а колеблется в пределах 2—4.

Упомянутое в § 108 уравнение Бертело имеет в приведенной форме вид

$$pv=RT\left[1+\frac{9}{128}\cdot\frac{\pi}{\tau}\left(1-\frac{6}{\tau^2}\right)\right] \tag{60}$$

Примеры его применения можно найти в § 307.

Г у л ь д б е р г (1890) нашел, что температуры кипения жидкостей при атмосферном давлении T_e представляют собой приведенные температуры, т. е. отношение T_e/T_c одинаково для всех жидкостей. Для этого отношения им была предложена величина $^2/_3$. На самом деле это отношение изменяется в довольно широких пределах—от 0,55 до 0,80, так что правило Гульдберга может служить лишь для грубой ориентировки.

Критическую температуру для неполярных жидкостей (не имеющих дипольного момента, § 154) можно вычислить с точностью до 2% с помощью следующей формулы:

$$\frac{T'_e}{T_c}=0{,}283\left(\frac{M}{d'}\right)^{0{,}18}$$

В ней T'_e—та температура, при которой концентрация насыщенного пара над жидкостью равна 1 *г* в 22,4 *л*, и d'—плотность при этой температуре (M—молекулярный вес и T_c—критическая температура). С достаточным приближением можно заменить T'_e и d' температурой кипения при атмосферном давлении и плотностью при комнатной температуре.

ГЛАВА IV

Твердое состояние

А. Кристаллическое строение

115. Признаки твердого состояния. В элементарных курсах физики часто определяют различие между твердым и жидким телом тем, что первое сохраняет устойчивую внешнюю форму, в то время как второе принимает форму сосуда, в котором оно находится. Разграничение обоих агрегатных состояний по этому признаку не может служить основой для классификации и не отражает наиболее характерные различия во внутреннем строении. При нагревании стекла можно наблюдать постепенный и непрерывный переход от того состояния, которое обычно называют твердым, к типично капельно-жидкому, и различие между обоими существенно определяется лишь разной величиной вязкости. Многие масла, смолы и другие вещества уже при комнатной температуре находятся в таком промежуточном состоянии, при котором трудно сказать, относятся ли они к твердым или жидким телам, если основываться на указанном признаке.

Правильное и сейчас общепринятое разграничение обоих агрегатных состояний основано на различии во внутреннем строении. Твердым телом называется такое, частицы которого (ионы, атомы или молекулы) имеют устойчивое симметричное расположение, образуя *пространственную кристаллическую решетку*. Если же частицы располагаются беспорядочно или лишь на короткие сроки группируются в обрывки решетки, то тело принадлежит к жидким. В соответствии с этим твердые тела имеют *кристаллическое* строение, а жидкие—*аморфное*. При такой классификации, например, стекло представляет собой жидкость, хотя его вязкость и упругость не меньше, чем у многих типичных твердых тел. Действительно, ряд физико-химических свойств стекла и других аморфных «твердых» тел ближе к свойствам жидкостей, чем кристаллических тел.

Твердое кристаллическое тело имеет определенную, точно воспроизводимую температуру плавления, при которой большинство свойств, включая вязкость, изменяется резким скачком. В отличие от него аморфное тело при нагревании изменяет свои свойства постепенно и не имеет определенной температуры плавления. Примером может служить то же стекло, постепенно размягчающееся и плавящееся при нагревании.

116. Кристаллическое строение. Правильной кристаллической решеткой у твердого тела объясняется правильная внешняя форма кристалла. Однако не всегда отсутствие последней указывает на отсутствие кристаллического строения. Кристаллы могут быть слишком малыми или слишком плотно прилегать друг к другу, создавая видимость аморфного состояния. Общеизвестными примерами могут служить «аморфный» углерод (сажа) или «аморфный» красный фосфор, которые на самом деле имеют кристаллическое строение, достоверно обнаруживаемое рентгеновским анализом, Внешние агенты могут деформировать кристаллы вплоть до полного исчезновения ребер и плоских граней (как, например, у тающего льда), однако внутреннее кристаллическое строение при этом сохраняется.

Не всегда также внешняя форма кристалла обусловливается формой кристаллической решетки. Связанная с последней *анизотропия* свойств сказывается, между прочим, в неодинаковой скорости роста кристалла по разным направлениям, отчего одни грани получают большее развитие, чем другие. Это обстоятельство может привести к разным формам кристаллов, но при этом всегда сохраняются существенные элементы симметрии решетки, внешним выражением которых служат два основных кристаллографических закона: закон постоянства углов и закон кратных индексов.

В зависимости от степени симметрии различают 32 класса кристаллов, объединяемые в 7 кристаллографических систем: кубическую, квадратную, гексагональную, ромбоэдрическую, ромбическую, моноклинную и триклинную (в порядке уменьшения степени симметрии). Изучение формы и симметрии кристаллов составляет предмет геометрической кристаллографии.

117. Полиморфизм. Каждое твердое вещество имеет характерную для него кристаллическую форму, определяемую его химическим составом. Однако часто одно и то же вещество может существовать в двух или более кристаллических формах, что называют *диморфизмом* или, в общем случае, *полиморфизмом*. Разным кристаллическим формам соответствуют различия в строении решетки и в физико-химических свойствах.

Полиморфизм в некоторой степени напоминает изомерию органических соединений. Существенная разница заключается в том, что изомеры различаются внутренним строением молекул и поэтому различие в свойствах сохраняется во всех трех агрегатных состояниях и в растворе, между тем как полиморфные различия связаны с разным строением кристаллической решетки и исчезают при разрушении последней, т. е они ограничиваются твердым состоянием.

Аллотропия элементов большей частью сводится к полиморфизму, однако иногда она зависит и от внутреннего строения молекул, например у кислорода O_2 и озона O_3.

При наличии двух полиморфных модификаций имеется некоторая *температура перехода*, выше которой устойчива одна из них, а ниже—вторая. Превращение из одной модификации в другую может происходить в обоих направлениях при переходе через эту температуру. Температура перехода несколько зависит от давления и в более сильной степени от присутствия примесей. Количественные соотношения даются термодинамикой (§ 275) и очень напоминают те, которые справедливы для температуры плавления; с ней температура перехода имеет большое сходство.

Иногда (особенно при низких температурах) переход протекает настолько медленно, что можно сильно перегреть модификацию, устойчивую при низкой температуре (отличие от температуры плавления, выше которой твердое вещество не может сохраняться), или переохладить модификацию, устойчивую при высокой температуре, без того чтобы произошел переход. В этих случаях обе модификации могут существовать при одной и той же температуре, имея различные летучести, растворимости, температуры плавления и т. д. Иодистая ртуть HgJ_2 устойчива ниже 126°С в виде красной квадратной модификации и выше этой температуры— в виде желтой ромбической, причем переход совершается в несколько секунд. В противоположность этому из двух модификаций углерода в земных условиях устойчив лишь графит, а алмаз представляет собой неустойчивую форму, образовавшуюся при застывании земной коры (высокие температуры и давления) и переохладившуюся, не успев превратиться в графит. При нагревании алмаза ускоряется переход в устойчивый графит, что можно наблюдать в лабораторной обстановке, но обратный переход графита в алмаз невозможен ниже точки перехода (§ 295).

Переход из неустойчивой формы в устойчивую ускоряется в присутствии последней. Поэтому он может быть вызван введением готовых кристалликов устойчивой формы и, раз начавшись, идет с прогрессирующей скоростью. Этот процесс напоминает кристаллизацию из пересыщенного раствора или из расплава, которая может быть вызвана введением «зародышей» из готовых кристаллов. Для этого иногда достаточно 10^{-6}—10^{-7} *г* таких кристаллов.

Интересный пример представляет явление, давно описанное под названием «оловянной чумы». Выше 18°С устойчива белая модификация олова, а ниже— серая. Переход первой модификации во вторую сильно заторможен, в чем легко убедиться из того, что оловянные предметы на морозе сохраняются в белой модификации. Однако, если переход в какой-либо точке начался, то он от нее довольно быстро распространяется, вызывая разрушение предмета, так как переход в серую модификацию сопровождается значительным увеличением объема. Частицы серой модификации могут при этом «заражать» соседние оловянные предметы, перебрасываясь на них. Эти явления можно наблюдать на старых оловянных изделиях: органных трубах, медалях, посуде и пр.

Если полиморфное превращение возможно в точке перехода в обоих направлениях, то тело называют *энантиотропным*. Если же температура перехода при атмосферном давлении лежит выше температуры плавления, то пере-

ход от модификации, устойчивой при низкой температуре, к той, которая устойчива при высокой температуре, невозможен, но обратный переход осуществим и идет тем быстрее, чем выше температура. При наличии такого одностороннего перехода тело называют *монотропным*. Примером его могут служить обе модификации бензофенона.

Полиморфизм часто встречается в природных минералах. Он играет большую роль в технологии. Например, α- и γ-железо значительно отличаются по механическим, магнитным и другим свойствам. γ-Структура, устойчивая выше 910°C, может быть сохранена при быстром охлаждении, что составляет сущность закалки стали. Продолжительное нагревание ниже 910°C ускоряет обратное превращение γ→α (отжиг). В технологии силикатов значительную роль играют модификации кварца с точками перехода около температур обжига керамических изделий и огнеупорных материалов.

118. Связь кристаллической формы с химическим составом. Строение кристаллической решетки тесно связано с химическим составом тела (см. ниже). Эту связь можно в менее ясном виде обнаружить также на кристаллах. Из разных эмпирических закономерностей заслуживают рассмотрения в первую очередь две.

Обычно, чем проще химический состав тела, тем выше симметрия его кристалла. Так, например, 50% элементов и около 70% бинарных соединений образуют кубические кристаллы, 75—85% соединений с 4—5 атомами в молекуле образуют гексагональные и ромбические кристаллы и около 80% сложных органических соединений образуют ромбические и моноклинные кристаллы. Это правило легко объясняется тем, что чем однороднее составные части кристаллической решетки, тем более упорядоченно они могут располагаться в пространстве.

Родственные по строению вещества кристаллизуются в родственных кристаллических формах. Это *правило изоморфизма* Митчерлиха (1819) сыграло в свое время большую роль в выборе правильных атомных весов элементов. Примерами могут служить изоморфные ряды:

$$MgSO_4 \cdot 7H_2O\ ,\ NiSO_4 \cdot 7H_2O\ ,\ ZnSO_4 \cdot 7H_2O\ (\text{ромб.})$$

или

$$BaSO_4\ ,\ PbSO_4\ ,\ SrSO_4\ (\text{ромб.})$$

или

$$CaCO_3;\ MgCO_3;\ FeCO_3,\ MnCO_3,\ ZnCO_3,\ CoCO_3\ (\text{триклин.})$$

В первом ряду строение кристаллов настолько сходное, что угол призмы для трех сульфатов равен 100°34′, 101°4′ и 101°7′. Из приведенных примеров видно, что изоморфизм связан не столько со сходством химических свойств элементов, сколько со сходством

строения молекул. Например, Mg^{++} и Ni^{++} принадлежат к разным группам периодической системы, но оба иона имеют одинаковую валентность и почти одинаковый размер, чем объясняется их способность заменять друг друга в изоморфных рядах. С другой стороны, химически родственные KCl и LiCl или KF и KBr не изоморфны. Это объясняется значительными различиями в размерах Li^+ и K^+ или F^- и Br^-.

Сходству кристаллов в изомофорных рядах отвечает сходство кристаллических решеток, и в последних один ион может частично заменять другой, образуя смешанные кристаллы (твердые растворы) с разными пропорциями обоих элементов. Характерно для изоморфизма то, что кристаллик одного изоморфного вещества может служить зародышем для кристаллизации другого изоморфного с ним вещества из пересыщенного раствора последнего.

Б. Рентгеновский и электронный анализ

119. Области применения. В настоящее время рентгеновские лучи получили огромное и разностороннее применение не только в научном исследовании, но и в технике. Можно указать на три основных направления этого применения.

а) Изучение характеристических линейчатых рентгеновских спектров для выяснения строения атомов, для качественного и количественного спектрального анализа.

б) Изучение диффракции рентгеновских лучей от кристаллов для выяснения строения их решетки и ее деформаций под влиянем внешних воздействий. Недавно этот метод стали с успехом применять также для изучения строения жидкостей и внутреннего строения молекул газов.

в) Просвечивание полуфабрикатов или готовых изделий из металлов и других материалов для обнаруживания в них раковин, трещин, посторонних включений и других пороков; просвечивание человеческого тела в целях медицинской диагностики.

Первая область применения рентгеновских лучей рассмотрена в § 77—80, вторая кратко рассматривается ниже. Дальнейшие подробности можно найти в ряде специальных книг*, из которых можно ознакомиться с огромным материалом, собранным по этому вопросу.

Третья область применения рентгеновских лучей не относится к физической химии.

* Г. С. Жданов, Основы рентгеновского структурного анализа, 1940; Г. С. Жданов и Я. С. Уманский, Рентгенография металлов, том I, 1941; В. Брегг, Введение в анализ кристаллов, 1930; В. Г. Брэгг и В. Л. Брэгг, Рентгеновские лучи и строение кристаллов, 1929; О. Глоккер, Рентгеновские лучи и испытание материалов, 1932.

120. Диффракция рентгеновских лучей. В основе всех методов рентгеновского анализа лежит уже упоминавшаяся диффракционная формула

$$k\lambda = 2d \cdot \sin\varphi \tag{61}$$

где λ—длина волны луча, φ—угол падения его на систему отражающих плоскостей в решетке кристалла, d—расстояние между двумя соседними параллельными плоскостями в кристалле (см. ниже), отражающими луч, и $k = 1, 2, 3, \ldots$—целое число, определяющее порядок отражения. Отражение происходит лишь в том случае, если угол падения φ удовлетворяет формуле (61). Этот угол должен быть разным для разных длин волн λ, для разных кристаллов и даже для разных граней одного и того же кристалла, которым соответствуют разные расстояния d.

Рис. 43. Вывод диффракционной формулы.

В соответствии с этим методы рентгеновского структурного анализа могут быть разбиты на две группы:

а) Задается постоянный угол φ и применяется смешанное («белое») излучение со всевозможными λ. Из него отражаются лишь те лучи, для которых λ отвечает диффракционной формуле (метод Лауэ).

б) Применяется монохроматическое излучение с определенной λ и кристаллы ставятся под разными углами φ к нему. Отражение происходит при тех углах, которые удовлетворяют той же формуле (методы вращающегося кристалла и метод Дебая-Шерера).

Каждый из указанных методов имеет свои преимущества и недостатки.

Диффракционная формула (61) может быть получена путем следующих простых соображений. Пусть плоская волна света AC (рис. 43) с длиной волны λ падает под углом φ на плоскость кристалла KK и отражается от нее в направлении SB под тем же углом φ, так как угол падения равен углу отражения. Когда луч AS дойдет до точки S, то луч CDS еще не успеет дойти до этой точки, как видно из рисунка. Поэтому луч AS, отраженный от плоскости KK, будет опережать луч CD, отраженный от плоскости LL, и после отражения оба они будут между собой интерферировать. В направлении SB мы будем наблюдать свет или темноту, в зависимости от разности хода. Из оптики известно, что максимум света будет тогда, когда разность хода $DS—ES$ равна целому числу k волн, т. е. тогда, когда соблюдено соотношение

$$DS - ES = k\lambda \qquad (k = 1, 2, 3, \ldots) \tag{a}$$

Проведем перпендикуляр DE к лучу AS из точки D. Как видно из рисунка, $DS=d/\sin\varphi$ и $ES=DS\cos 2\varphi=d\cos 2\varphi/\sin\varphi$, где $d=SF$—постоянная решетки, равная расстоянию между двумя соседними ее плоскостями Подставив только что полученные значения для DS и ES в (a) и заметив, что $1-\cos 2\varphi=2\sin^2\varphi$, получаем

$$\frac{d}{\sin\varphi}(1-\cos 2\varphi)=2d\cdot\sin\varphi=k\lambda$$

т. е. диффракционную формулу (61).

Уже небольшие отклонения от условий, отвечающих диффракционной формуле, вызывают столь большое затемнение интерферирующих лучей, что на практике можно считаться лишь с теми отражениями, которые точно ей удовлетворяют.

Диффракционная формула (61) была впервые выведена значительно более сложным путем Лауэ (1912). Позже Г. Д. Вульф (1913) упростил ее вывод. Рентгеновские лучи отражаются не только от первых слоев кристалла, но проникают значительно глубже. Однако это не изменяет результатов вычисления.

Первые определения длин волн λ рентгеновских лучей были сделаны измерением углов отражения φ от плоскости куба кристалла каменной соли, для которой постоянная решетки d легко может быть найдена из плотности ρ. Так как 1 *г* занимает объем $1/\rho$, а один моль—объем M/ρ (M—молекулярный вес), то объем одного элементарного кубика в решетке NaCl, на который приходится половина молекулы NaCl (рис. 54), равен $M/2\rho N_0$ (N_0—постоянная Авогадро). Длина ребер такого кубика, соответствующая расстоянию между двумя соседними (разноименными) ионами, равна корню кубическому из этой величины, т. е.

$$d=\sqrt[3]{\frac{M}{2\rho N_0}} \qquad (62)$$

Для NaCl $\rho=2,161$, $M=58,45$ и $N_0=6,023\cdot 10^{23}$, откуда $d=2,820\cdot 10^{-8}$ *см* $=2,820$ Å. Основываясь на этой величине, легко уже перейти к значениям λ разных линий рентгеновских спектров и постоянных d разных решеток (при данных λ).

Тибо (1927) получил диффракцию рентгеновских лучей от обычной искусственной стеклянной решетки (200 штрихов на 1 *мм*), отражая от нее лучи под очень малым углом. Для K_α-линии Cu он получил $\lambda=1,540$ Å, в то время как диффракция от кристалла каменной соли с вышеприведенным d дает 1,538 Å. Таким образом, основы рентгеновской спектроскопии получили прямое опытное подтверждение*.

121. Метод Лауэ. Схема этого метода изображена на рис. 44. Пучок рентгеновских лучей с непрерывным спектром (всевозможные λ) проходит через диафрагму и падает на поверхность кристалла под некоторым определенным углом. В луче всегда найдутся длины волн, удовлетворяющие условию (61), которое применимо как к отражению, так и к просвечиванию. На фотографической пластинке, наряду с центральным пятном от непреломившегося луча, получаются симметрично расположенные вокруг

* Измеренные таким путем величины λ были применены для точного определения постоянной Авогадро с помощью формулы (62); в последнюю подставлялись постоянные решетки d, найденные из диффракционной формулы (61).

него пятна, каждое из которых соответствует каким-нибудь k и d (отражения разных порядков от разных плоскостей решетки). Примером лауэграммы может служить рис. 45, воспроизводящий диффракционный снимок от кристалла цинковой обманки. По величине и интенсивности пятен можно судить о размере кристаллов, а по их расположению— о строении решетки. Если исследуемое тело поликристаллично и все кристаллы одинаково ориентированы, то сохраняется та же картина в случае не очень мелких кристаллов.

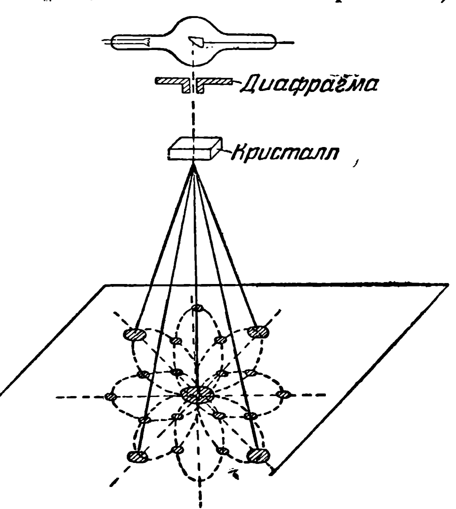


Рис. 44. Схема метода Лауэ.

Незнание тех длин волн, которые дали то или иное пятно, заставляет при изучении строения решетки дополнять данные, полученные методом Лауэ, применением одного из других методов. Расшифровка лауэграмм—довольно сложная задача.

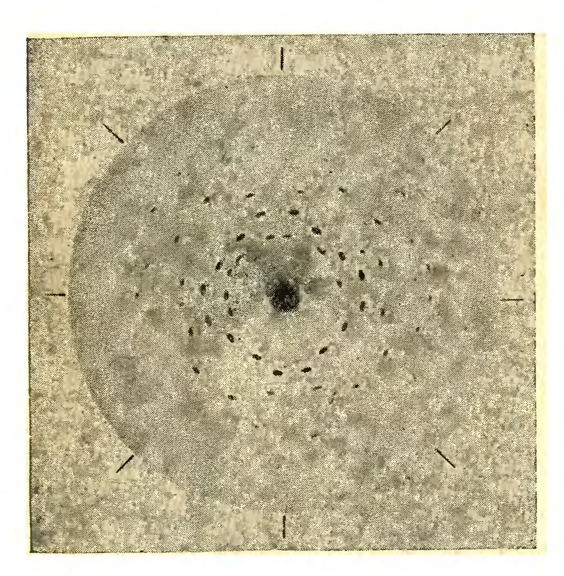


Рис. 45. Лауэграмма кристалла цинковой обманки.

122. Метод Брэггов. Принцип метода описан в § 77 и изображен схематически на рис. 28. Монохроматический луч, изолированный особыми фильтрами, проходит через узкую щель и падает на плоскость кристалла, который может вращаться вокруг вертикальной оси (в пределах 10—20). Отраженные лучи регистрируются ионизационной камерой или же фотографируются на пленке, окружающей кристалл; они дают при этом картину, аналогичную обычному спектру. Применение ионизационной камеры допускает точный

промер интенсивностей отдельных отражений, что важно для определения структуры решетки.

123. Метод вращающегося кристалла. Это—видоизменение метода Брэггов, при котором во время съемки кристалл делает полный оборот вокруг оси, так что в отражении попеременно участвуют все или почти все его плоскости. Этот метод был применен впервые Зееманом (1919) и получил большое распространение. Рентгенограмма представляет собой систему пятен, расположенных параллельными рядами, отвечающими отражениям от разных плоскостей. Эти ряды пятен обычно называются «слоевыми линиями».

Примером может служить рис. 46, воспроизводящий фотографию диффракции от оловянной проволоки. Появление на рентгенограмме штрихов вместо пятен обусловлено правильной ориентировкой кристалликов, вызванной натяжением проволоки. Этот метод дал интересные результаты в применении к телам с волокнистой структурой (§ 127).

124. Метод Дебая-Шерера. Вместо вращения отдельного кристалла можно взять спрессованный мелкий порошок, в котором кристаллики беспорядочно ориентированы, так что одновременно



Рис. 46. Рентгенограмма вращения кристалла олова.

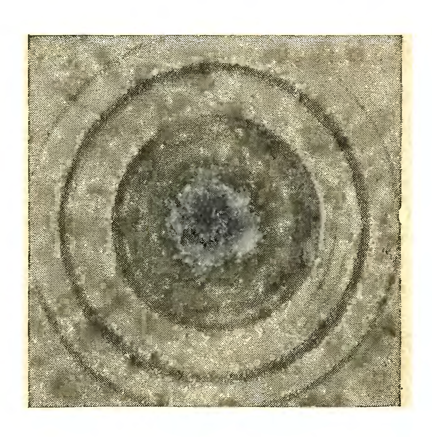


Рис. 47. Кольца Дебая (порошок меди).

встречаются всевозможные углы отражения. Этот метод, предложенный Дебаем и Шерером (1916), является наиболее универсальным и часто применяемым. Он отличается простотой и дает возможность ограничиваться минимальными количествами исследуемого вещества. Благодаря беспорядочной ориентировке кристалликов порошка все пятна сливаются в концентрические

кольца (на плоской пластинке), каждое из которых соответствует определенному отражению. Примером может служить рис. 47 (рентгенограмма порошка меди). Резко очерченные кольца получаются при размерах кристаллов между 10^{-2}—10^{-5} *мм*, причем кольца тем толще и интенсивнее, чем мельче кристаллы. Это дает возможность измерять размеры кристалликов, как и по методу Лауэ, но выполняется это проще и удобнее. Если кристаллики слишком малы, то вместо резких колец получаются широкие размытые кольца, а для аморфных веществ—просто пятна без определенного строения. Большие кристаллы дают раздробление колец на отдельные точки (картина, несколько напоминающая рентгенограмму Лауэ). В случае деформаций, вызывающих ориентировку кристаллов, пятна вытягиваются в штрихи и получается нечто подобное рис. 46. Все эти изменения дают ценные указания о структуре исследуемого образца.

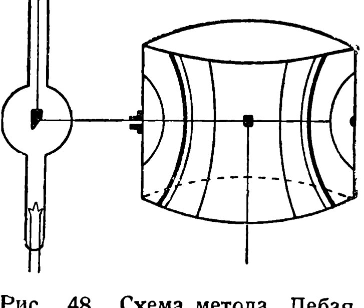


Рис. 48. Схема метода Дебая-Шерера.

Обычно фотографируют не на плоской пластинке, а на пленке, изогнутой по цилиндру, по оси которого установлен образец (камера Дебая, рис. 48). Съемка дает рентгенограмму, изображенную на рис. 49 (тот же порошок меди, рентгенограмма которого показана на рис. 47), которую можно приближенно представить себе в виде полоски, вырезанной из рис. 47 по диаметру.

125. Кристаллические решетки. Законы кристаллографии давно привели к представлению о том, что в кристаллических телах частицы располагаются закономерно, образуя пространственную решетку, от формы которой зависит внешняя форма кристалла.

Однако прямое экспериментальное подтверждение этого заключения было получено значительно позже с помощью рентгеновских лучей. Последние позволили детально изучить строение решеток многих тел и установить связь между этим строением и физико-химическими свойствами. Из огромного материала, накопившегося со времени открытия Л а у э (1912) диффракции рентгеновских лучей в кристаллах и первых систематических исследований Б р э г г о в (1915), здесь рассмотрим лишь наиболее типичные случаи.

С точки зрения геометрического расположения частиц всевозможные решетки можно свести к 230 типам и их комбинациям, число которых ограничено требованиями симметрии. Эти 230 типов решеток по своим элементам симметрии распадаются на 32 класса, которые, в свою очередь, можно разбить на 7 систем в согласии с данными геометрической кристаллографии. В основе каждой си-

стемы лежит элементарная ячейка, последовательное повторение которой по трем направлениям образует пространственную решетку. Например, в основе кубической системы лежит кубическая ячейка, в основе гексагональной—ячейка в виде прямой призмы с основанием, образованным равносторонним ромбом, и т. д.

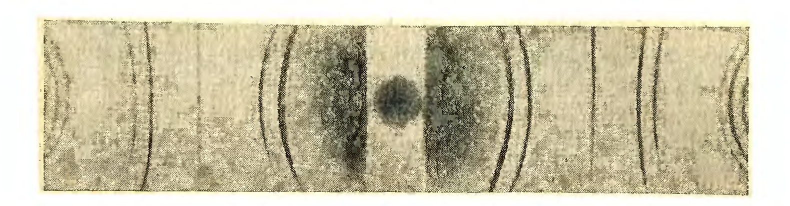


Рис. 49. Дебаеграмма (порошок меди).

С точки зрения структурных элементов и действующих между ними сил можно различать следующие типы решеток:

а) *Ионные решетки*, образованные правильным чередованием противоположно заряженных ионов, связанных между собой электрическими силами притяжения разноименных зарядов. Ионные решетки типичны для полярных соединений, например для большинства солей. Такие решетки большей частью очень прочны; поэтому образованные ими вещества мало летучи, имеют высокую температуру плавления и сравнительно большую твердость. Растворимость в воде и электропроводность веществ, образующих ионные решетки, также связаны с наличием свободных ионов. В ионных решетках понятие обособленной молекулы теряет смысл. Ионные решетки иногда называют *координационными*.

б) *Молекулярные решетки*, образованные молекулами, связь между которыми осуществляется поляризационными ван-дер-ваальсовыми силами, значительно более слабыми, чем силы электростатические и чем силы ковалентных связей, действующие внутри молекул. Поэтому соответствующие соединения менее тверды, более летучи и имеют сравнительно низкие температуры плавления. Отсутствие свободных ионов объясняет малую растворимость в воде и очень малую электропроводность. Типичными представителями веществ с молекулярной решеткой служат многочисленные органические соединения.

Между типичной ионной и типичной молекулярной решетками имеются разнообразные переходные ступени с более или менее далеко идущим обособлением групп атомов или ионов в самостоятельные структурные единицы.

Описанные ниже *слоистые решетки* представляют собой также одну из таких переходных форм.

Рис. 50 схематически иллюстрирует переход от ионной (*I*) к молекулярной (*II*) решетке при увеличении сил взаимодействия

между поляризующим ионом одного знака (черный кружок, чаще всего катион) и поляризуемым ионом другого знака (белый кружок, чаще всего анион). Из рисунка видно, что слоистая решетка (*III*) занимает промежуточное положение.

в) *Атомные решетки*, типичные для некоторых неметаллических элементов, образованы неионизованными атомами, связанными теми

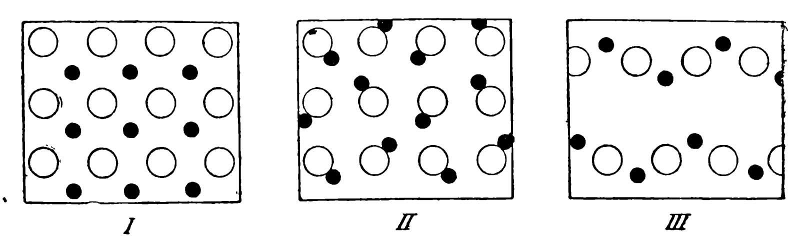


Рис. 50. Переход от ионной (*I*) к молекулярной (*II*) и слоистой (*III*) решеткам.

же ковалентными силами связи, которые образуют неполярные молекулы. Силы эти очень велики и поэтому такие решетки отличаются большой компактностью и прочностью. Соответствующие элементы имеют высокую твердость, высокую температуру плавления и малую летучесть (например алмаз).

г) *Металлические решетки*, типичные для металлов. Они образованы одними лишь положительными ионами, между которыми движутся связывающие электроны. Присутствие свободных электронов объясняет характерные оптические, электрические и другие свойства металлов.

Указанные выше классификационные признаки четырех типов решеток не всегда одинаково резко выражены. Между ними возможны разные переходные ступени.

126. Ионные решетки. Для бинарных соединений (тип AB) наиболее характерны кубические решетки, основой которых служит простой куб (рис. 51) или гранецентрированный куб (рис. 52) с ионами в центрах граней (кроме тех, которые находятся на вершинах куба).

Если взять две одинаковые простые кубические решетки, одна из которых образована катионами, а другая—анионами, и вдвинуть их одну в другую так, чтобы вершины кубов одной занимали центры кубов другой (или, что равнозначно, сместить одну решетку относительно другой на половину диагонали куба), то получается объемно-центрированная кубическая решетка, элемент которой изображен на рис. 53. Такая решетка называется решеткой типа хлористого цезия. Примерами ее могут служить CsCl, CsBr, CsJ, RbF, TlCl, TlBr, TlJ. В этой решетке каждый ион имеет своими ближайшими соседями 8 ионов противоположного знака заряда,

окружающих его симметрично. Это число называется *координационным числом* решетки и служит одним из важных ее признаков.

Наиболее распространена у бинарных солей решетка типа каменной соли (рис. 54), которую можно себе представить построенной из простых гранецентрированных решеток обоих ионов, совмещенных таким же образом, как это было выше указано для решетки

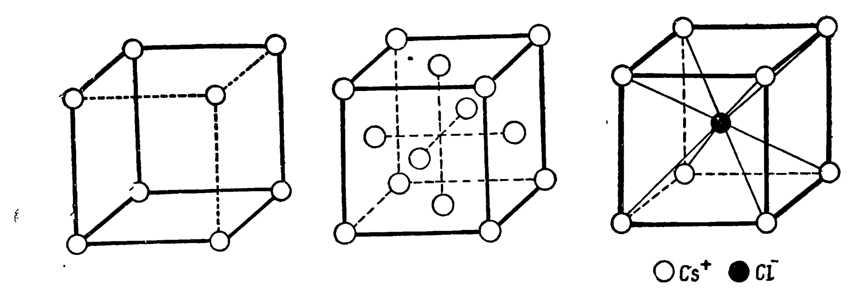


Рис. 51. Решетка куба. Рис. 52. Решетка гранецентрированного куба. Рис. 53. Решетка объемноцентрированного куба (хлористый цезий).

хлористого цезия. Ее можно также получить из простой кубической решетки, заменив в ней каждый второй ион одного знака заряда ионом противоположного знака заряда (в шахматном порядке). Координационное число этой решетки равно шести. Она найдена у галоидных солей щелочных металлов (кроме перечисленных выше солей Rb и Cs), у окисей и сульфидов щелочноземельных металлов, у AgCl, AgBr, CdO, NiO и др.

Если обе гранецентрированные решетки обоих ионов сместить не на $^1/_2$ диагонали куба, как в решетке каменной соли, а лишь на $^1/_4$ ее, то получается решетка цинковой обманки ZnS (рис. 55) с координационным числом, равным четырем. В ней каждый ион находится в центре правильного тетраэдра, образованного противоположно заряженными ионами, как видно из рисунка. Кроме ZnS, эту решетку имеют CuCl, CuBr, CuJ, AgJ, HgS, HgSe, HgTe, AlP, AlN и др.

Ряд бинарных соединений (BeO, ZnO, CdS, MgTe и др.) дает гексагональную решетку вюрцита, также с тетраэдрическим окружением ионов и координационным числом, равным четырем.

Для тернарных соединений (тип AB_2) наиболее характерны решетки флюорита CaF_2 и рутила TiO_2. Первую можно получить из гранецентрированной решетки (рис. 52) ионов A, поместив в каждый из 8 ее кубиков по иону B. Эта решетка изображена на рис. 56.

В ней каждый ион А окружен 8 ионами В и каждый ион В окружен 4 ионами А. Координационное число в этой решетке равно, таким образом, восьми для ионов А и четырем для ионов В, или, сокращенно, 8 (4). Эту решетку дает ряд фторидов (Cd, Hg, Pb, Sr, Ba), окисей (Zr, Ce, Th, U), сульфидов (Li, Na) и др. Решетка рутила с координационным числом 6 (3) принадлежит к квадратной системе. Она также встречается у ряда фторидов (Mg, Zn, Fe, Ni, Co) и окисей (Mn, Ru, Mo, Pb, Ti).

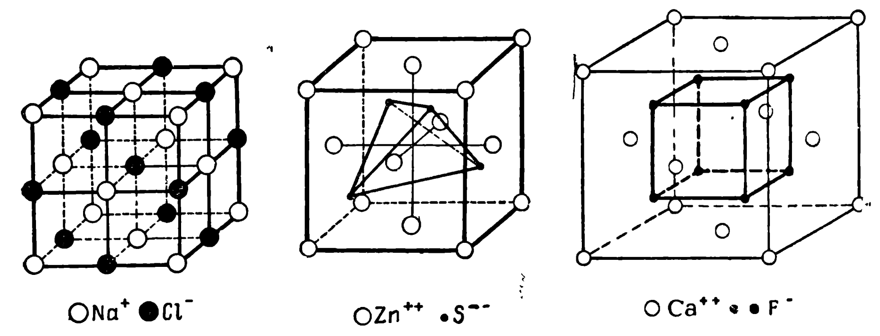


Рис. 54. Решетка хлористого натрия.

Рис. 55. Решетка цинковой обманки.

Рис. 56. Решетка флюорита.

Из других, более сложных комбинаций рассмотрим два примера, демонстрирующие связь между строением решетки и химическими свойствами. В ионной решетке $Pb(NO_3)_2$ структурными элементами служат ионы Pb^{++} и NO_3^-. Первые образуют гранецентрированную кубическую решетку, в которую внедрена другая решетка из пирамидальных NO_3^- (рис. 57). Расстояния N—O и O—O внутри пирамиды равны 1,51 и 2,24 Å, а расстояния Pb—O значительно больше, а именно 2,81 Å. В этой решетке на каждый Pb-ион приходится два NO_3-иона. Внутри последних прочная связь осуществляется большими силами химической связи, а самая решетка связана более слабыми электростатическими силами между Pb^{++} и NO_3, на которые она распадается при растворении.

Для платинороданистого калия $K_2Pt(CNS)_6$ была найдена комбинация из двух гексагональных решеток, одной—из ионов K^+ и другой—из октаэдрических ионов $Pt(CNS)_6^{--}$, как видно из рис. 58. Такое расположение, как и в других случаях изученных комплексных солей, находится в полном согласии с современными представлениями о комплексных солях и с химическими свойствами этих солей.

Обособление атомных групп NO_3^- и $Pt(CNS)_6^{--}$ в самостоятельные структурные единицы с значительно более прочной связью внутри них, чем между ними и катионами, представляет до извест-

ной степени первые стадии перехода к молекулярным решеткам. Если это обособление вследствие сильной поляризуемости одного иона другим более сильно выражено, то оно ведет к образованию

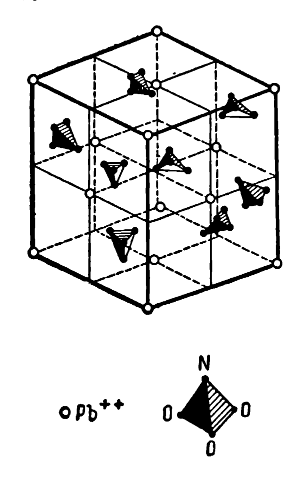


Рис. 57. Решетка азотнокислого свинца.

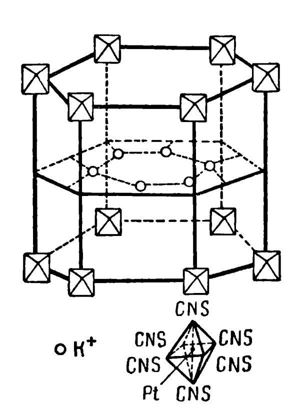


Рис. 58. Решетка платинороданистого калия.

слоистых решеток, примером которых может служить решетка CdJ_2. В ней ионы Cd^{++} образуют плоские гексагональные решетки, к каждой из которых с двух сторон на расстоянии 3,00 Å прилегают также плоские решетки из ионов J^-. Следующий такой же тройной слой отстоит на значительно большем расстоянии (5,68 Å). В пределах одного слоя связи осуществляются большими электростатическими силами, а между собой слои связаны значительно более слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, действующими также и в молекулярных решетках. Соединения с таким строением решетки сохраняют свойства полярных ионных соединений, но кристаллы их имеют малую прочность и легко скалываются вдоль слоев, обнаруживая очень развитую спайность.

127. Атомные и молекулярные решетки. Решетка алмаза совпадает с решеткой цинковой обманки (рис. 55), если в последней оба сорта ионов заменить одинаковыми атомами углерода. Как указывалось, в такой решетке каждый атом окружен правильным тетраэдром из соседних атомов, в полном согласии со стереохимическими представлениями о тетраэдрическом направлении четырех валентностей углерода. Атомы углерода в этой решетке связаны между собой мощными силами химической ковалентной связи и расстояние между ними (1,53 Å) такое же, как внутри молекул органических соединений (1,55 Å для С—С), где связь имеет ту же природу. Прочная ковалентная связь объясняет крайне малую летучесть, очень высокую температуру плавления, нераство-

римость и отсутствие электропроводности у алмаза. Решетка алмаза представляет собой наиболее плотную из возможных упаковок правильных тетраэдров.

В отличие от алмаза графит образует слоистую гексагональную решетку (рис. 59). В плоскости слоя действуют силы химической связи, и расстояние С—С равно 1,47 Å, а самые слои отделены один от другого значительно бо́льшим расстоянием (3,71 Å) и связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, что объясняет мягкость графита и его очень совершенную спайность, используемые при применении его для карандашей и в качестве смазочного материала.

Молекулярные решетки, особенно много примеров которых дают органические соединения, большей частью сложны и не могут здесь быть рассмотрены. В этих решетках связь между молекулами осуществляется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами.

Следует отметить, что рентгеновский анализ подтвердил ряд выводов, которые были получены органической химией на основании химических признаков: тетраэдрическую структуру углеродных связей, плоский симметричный шестиугольник у бензола и его производных, цепочечное строение высших алифатических соединений; в последних атомы углерода расположены зигзагообразно, с углом между звеньями, равным углу тетраэдра, и т. д.

Особый интерес представляет волокнистое строение ряда растительных и животных продуктов (целлюлоза, шелк, нервы, мускулы и др.), сообщающие изделиям из таких продуктов (ткани, бумага, нитки, веревки) своеобразные механические свойства. Эти волокна образованы нитями, связанными ван-дер-ваальсовыми силами, а самые нити состоят каждая из длинной цепочки, образованной правильным чередованием атомных групп, связанных между собой ковалентными силами. Такие цепочки можно рассматривать как гигантские линейные молекулы*.

В каучуке изопреновые цепочки ориентированы беспорядочно, но при растяжении они вытягиваются в направлении усилия, и в таком состоянии каучук обнаруживает кристаллическую структуру, которая медленно исчезает после прекращения растяжения.

128. Металлические решетки.** Большинство металлов имеет решетки, отвечающие наиболее плотной упаковке шарообразных частиц. Такой упаковке отвечают два возможных строения: простая гранецентрированная решетка (рис. 60) или гексагональная плотно упакованная решетка. В обоих случаях координационное число равно 12. Примерами решетки первого рода служат Al, Cu,

* См. К. Г. Мейер и Г. Марк, Строение высокополимерных органических естественных соединений, 2-е изд., 1934.

** Н. В. Агеев, Рентгенография металлов и сплавов, 1932; см. также сноску на стр. 174.

Ag, Au, Ni, γ-Fe, Pb, Pt и др., а второго—Be, Mg, Zn, Cd, Ti и др. Реже встречается менее плотная упаковка в объемно-центрированную кубическую решетку с координационным число 8. Она соответствует рис. 53 с девятью одинаковыми ионами. Примерами ее могут служить V, Cr, W, α-Fe и щелочные металлы.

Рентгеновский анализ дает важные сведения о строении и природе металлических сплавов. Установлено, что в одних случаях сохраняется решетка основного компонента с заменой части ее ионов ионами второго компонента, в других случаях второй компонент внедряется в промежутки решетки первого компонента более или

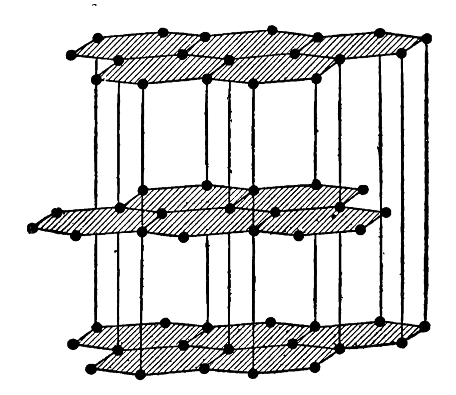


Рис. 59. Слоистая решетка графита.

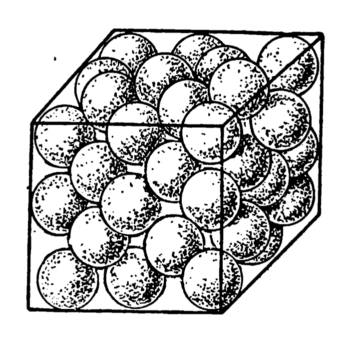


Рис. 60. Плотно упакованная гранецентрированная металлическая решетка.

менее беспорядочно и в третьих—сплав имеет свою собственную характерную для него решетку. Часто наблюдаются различные комбинации этих основных типов и промежуточные формы.

При вальцовке, прокатке и вообще при направленной деформации беспорядочно расположенные кристаллики металлического изделия более или менее полно ориентируются. Такая текстура дает на рентгенограммах указанные выше характерные изменения. Отжиг и рекристаллизация, ведущие к увеличению размеров кристаллов, также дают изменения в рентгенограммах.

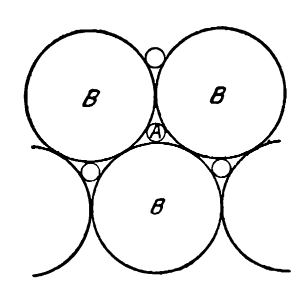
129. Строение решетки и радиусы ионов*. Между типом ионной решетки и химическим составом нет явно выраженной связи. Приведенные выше примеры показывают, что химически родственные соединения часто имеют совершенно различные решетки и, наоборот, одинаковая решетка встречается у веществ очень различной химической природы. В этом нет ничего неожиданного.

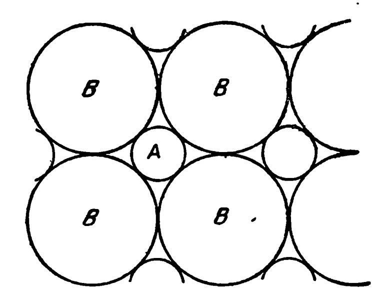
---

* О. Гассель, Кристаллохимия, 1936; Ван Аркель и де-Бур, Химическая связь как электростатическое явление, 1933.

В ионной решетке строение, в первую очередь, зависит от числа зарядов и их взаимных расстояний, т. е. от типа соединения (AB, AB_2, A_2B_3 и т. д.) и от отношения радиусов, а не от химической природы ионов. При построении решетки ионы стремятся принять наиболее устойчивую конфигурацию, соответствующую минимуму потенциальной энергии. Очевидно, что это отвечает наибольшему сближению разноименных ионов и наибольшему удалению одноименных ионов, допускаемому двумя только что указанными признаками.

Рассмотрим сначала плоскую модель решетки соединения типа AB. Пусть катион A^+ имеет очень малый радиус, а анион B^-—очень





Влияние отношения радиусов ионов на их расположение в плоской решетке.

Рис. 61. Координационное число 3.

Рис. 62. Координационное число 4.

большой. Тогда наиболее стабильной будет конфигурация, изображенная на рис. 61, с координационным числом 3. Если увеличивать радиус катиона, то анионы B^- будут раздвигаться и наступит момент, когда вокруг A^+ смогут плотно разместиться четыре аниона B^-. Это даст конфигурацию рис. 62 с координационным числом 4. Такое скачкообразное изменение формы решетки наступит при отношении радиусов $r_A/r_B=0{,}414$, как легко вычислить. Однако эта плоская модель менее устойчива, чем пространственный тетраэдр, при котором расстояние между двумя соседними ионами B^-—B^- равно $^2/_3$ от их расстояния при плоской конфигурации; переход от треугольника к тетраэдру с координационным числом 4 (решетка ZnS) наступит при $r_A/r_B=0{,}225$. При дальнейшем увеличении радиуса иона A^+ до $r_A/r_B=0{,}414$ ионы B^- располагаются вокруг него октаэдром (решетка NaCl с координационным числом 6), при $r_A/r_B=0{,}76$ они образуют куб (решетка CsCl с координационным числом 8) и при $r_A/r_B=1$ образуется плотно упакованная металлическая решетка с координационным числом 12.

Для соединений типа AB_2 аналогичные рассуждения дают решетку рутила при $r_A/r_B=0{,}41$—$0{,}73$ и решетку флюорита при $r_A/r_B=$ $=0{,}73$—$1{,}0$. Можно привести много примеров, подтверждающих

описанные изменения решеток при переходе отношения r_A/r_B приблизительно через указанные пределы. В этом легко убедиться, вычисляя это отношение с помощью табл. 16 для солей, упомянутых в § 126.

Таблица 16

Радиусы ионов (Å)

Li^+	0,60	Be^{++}	0,31	B^{3+}	0,20	C^{4+}	0,15
Na^+	0,95	Mg^{++}	0,65	Al^{3+}	0,50	Si^{4+}	0,41
K^+	1,33	Ca^{++}	0,99	Sc^{3+}	0,81	Ti^{4+}	0,68
Rb^+	1,48	Sr^{++}	1,13	Y^{3+}	0,93	Zr^{4+}	0,80
Cs^+	1,65	Ba^{++}	1,35	La^{3+}	1,15	Ce^{4+}	1,01
Cu^+	0,96	Zn^{++}	0,74	Ga^{3+}	0,62	Ge^{4+}	0,53
Ag^+	1,26	Cd^{++}	0,97	In^{3+}	0,81	Sn^{4+}	0,71
Au^+	1,37	Hg^{++}	1,12	Tl^{3+}	1,05	Pb^{4+}	0,84
F^-	1,36	O^{--}	1,40	N^{3-}	1,71	C^{4-}	2,60
Cl^-	1,81	S^{--}	1,84	P^{3-}	2,12	Si^{4-}	2,71
Br^-	1,95	Se^{--}	1,98	As^{3-}	2,22	Ge^{4-}	2,72
J^-	2,16	Te^{--}	2,21	Sb^{3-}	2,45	Sn^{4-}	2,94

Такие простые геометрические соображения носят схематический характер. На самом деле ионы не представляют собой жестких шариков с постоянными радиусами, а подвержены деформациям (§ 158), что часто искажает описанные соотношения, особенно, если катион мал и способен сильно деформировать (Li^+, Be^{++} и т. д.), а анион велик и легко подвержен деформации (например J^-).

Радиусы ионов в решетках были найдены Гольдшмидтом из рентгеновских данных и Паулингом (табл. 16) с помощью квантово-механических расчетов в хорошем согласии с первыми. Следует отметить, что о радиусах ионов можно говорить лишь условно. Согласно квантово-механическим представлениям ионы не имеют определенных радиусов. Под последними надо понимать в данном случае наименьшие расстояния, на которые ионы могут друг к другу приблизиться; дальнейшему сближению мешают силы отталкивания, которые на малых расстояниях преобладают над силами притяжения. Деформации ионов представляют собой также не столько изменение радиусов ионов, сколько изменения силовых полей, вызывающие изменение расстояний наибольшего сближения. В согласии с этим радиусы ионов изменяются на несколько процентов при изменении типа решетки и природы соседей.

Гольдшмидт показал, что при кристаллизации захватывание кристаллическими решетками посторонних ионов существенно зависит от их радиусов и зарядов. На этом основании удалось объяснить распределение ряда элементов в земной коре и во многих случаях правильно предсказать

места залегания полезных ископаемых, что оказало существенную помощь геологической разведке. Это учение, в разработке которого большую роль сыграли исследования А. Е. Ферсмана, составляет одну из основ геохимии, общепризванным создателем которой является В. И. Вернадский*.

130. Диффракция электронов.** Волновые свойства частиц, лежащие в основе квантовой механики и изложенные в гл. I, служат причиной того, что поток частиц подвергается такой же диффракции, как и луч света, если он направлен на диффракционную решетку или на другое препятствие для его распространения. Для трехмерной диффракционной решетки и здесь сохраняет силу обычная диффракционная формула

$$k\lambda = 2d \cdot \sin\varphi \tag{a}$$

в которой, однако, величина λ длины волны должна быть особо пояснена. Так как движение материальных частиц описывается движением их фазовых волн, то разумно было предположить, как это сделал де-Бройль, что λ представляет собой длину фазовой волны частиц, которая согласно (15) обратно пропорциональна их массе и скорости. В частности, для потока электронов в § 29 было получено

$$\lambda = \frac{12,26}{\sqrt{V}}\ \text{Å} \tag{b}$$

где V—напряжение ускоряющего поля в вольтах. При обычных скоростях электронов в разрядных трубках ($V = 10^2$—10^5 вольт) это дает $\lambda = 1$—$0,04$ Å, что отвечает длинам волн обычно применяемых рентгеновских лучей. Таким образом, при направлении прямолинейного пучка электронов на кристалл нужно ожидать его отклонения на углы, определяемые зависимостями (a) и (b), и появления точно такой же диффракционной картины, как и для пучка рентгеновских лучей.

Опыт полностью подтвердил эти выводы из квантовой механики. Еще в 1921 г. Дэвисон нашел, что отражение электронов от алюминиевой фольги происходит преимущественно в определенных направлениях, но тогда это явление не могло быть объяснено. После появления теории де-Бройля, Дэвисон и Гермер (1927) детально изучили отражение электронов от кристаллов методами Лауэ и Брэггов и нашли полную аналогию с отражением рентгеновских лучей. Вслед за этим были получены фотографии

* А. Е. Ферсман, Геохимия, тт. I—IV, 1933—1939; В. И. Вернадский, Очерки геохимии, изд. 4-е, 1934; В. М. Гольдшмидт, Сборник статей по геохимии, стр. 215, 1938.

** П. С. Тартаковский, Экспериментальные основания волновой теории материи, 1932; Г. Марк и В. Вирль, Диффракция электронов, 1933.

диффракции пучка электронов от тонких слоев металлов, которые точно отвечают фотографиям рентгенограмм по методу Дебая и Шерера. Примером может служить электронограмма от тонкой медной фольги, изображенная на рис. 63, которую можно сравнить с рентгенограммой той же меди на рис. 47. При приближении магнита диффракционные кольца смещались в том направлении, которое отвечает потоку отрицательно заряженных частиц, что окончательно доказывало их электронное происхождение.

Позднее были сделаны многочисленные исследования, которые велись как в направлении замены рентгеновских лучей электронными лучами в структурном анализе, так и в направлении проверки основной формулы (b) теории де-Бройля, причем последняя получила полное подтверждение. Этим было дано убедительное экспериментальное доказательство одной из основных предпосылок квантовой механики—единству волновых и корпускулярных свойств материальных частиц.

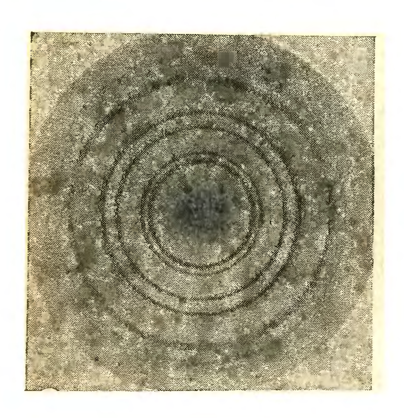


Рис. 63. Электронограмма медной фольги.

Это единство должно проявить себя не только у электронов, но и у любых материальных частиц, однако его тем труднее обнаружить, чем больше масса частицы, так как даже наиболее легкая после электрона частица—протон—в 1840 раз тяжелее электрона и имеет поэтому, согласно (15), во столько же раз меньшую длину фазовой волны. Для таких длин волн кристаллическая решетка представляет собой слишком грубую диффракционную решетку. Тем не менее, преодолев значительные экспериментальные трудности, удалось получить подтверждение формулы (15) де-Бройля на диффракции атомов He и молекул H_2 от кристаллов LiF, KCl и KBr. Диффракция более тяжелых атомов и молекул также была обнаружена.

131. Применения электронографии. Пучок электронов может быть применен вместо пучка рентгеновских лучей для изучения строения кристаллических тел. Перед рентгенографией этот метод имеет ряд существенных преимуществ: для получения интенсивных пучков электронов нужна значительно менее мощная аппаратура, чем для рентгеновского анализа; действие электронов на фотографическую эмульсию значительно интенсивнее действия рентгеновских лучей, так что время экспозиции уменьшается во много раз, допуская даже кинематографическую съемку быстрых структурных изменений (фотографии вроде показанной на рис. 63 получаются при экспозициях порядка 0,1 сек.); монохроматизация пучка (одинаковые скорости электронов) может быть более совершенной, чем для рентгеновских лучей, и это дает более резкие линии.

Существенное различие между обоими методами заключается в том, что достаточно интенсивная диффракционная картина рентгеновских лучей требует диффракции от десятков или сотен слоев, в то время как в диффракции электронов принимают участие лишь первые слои поверхности кристалла, так как электроны сильно поглощаются уже в тонких слоях твердых тел. Поэтому рентгенография не дает указаний о структуре тонкого поверхностного слоя, а лишь об объемной структуре; наоборот, электронография особенно пригодна для тонких поверхностных слоев.

За короткое время диффракция электронов стала одним из распространенных методов научного исследования и даже текущего заводского контроля некоторых изделий. Из многочисленных областей ее применения следует отметить изучение адсорбционных слоев, обнаруживающих правильное расположение молекул на поверхности поглотителя, изучение окисных пленок на металлах, изменений на поверхности катализаторов при предварительной обработке последних, изменений поверхностей при полировке, которая, повидимому, заключается в явлениях натекания, а не срезания неровностей, и т. д.; электронография широко применяется для исследования строения молекул газов.

В. Прочность кристаллической решетки

132. Характер связей. Прочность и устойчивость кристаллической решетки зависят от сил взаимодействия между образующими ее ионами, атомами или молекулами. Лишь в применении к ионным решеткам, где связь осуществляется электростатическими силами притяжения разноименных ионов, этот вопрос достаточно прост и хорошо разработан, чтобы его можно было здесь рассмотреть.

На первый взгляд могло бы казаться, что в ионных решетках связь должна отсутствовать, так как число положительных и отрицательных ионов в них одинаково. На самом деле это не так: каждый ион имеет своими ближайшими соседями ионы с противоположным знаком заряда, число которых равно координационному числу решетки, а одноименно заряженные ионы от него более удалены. Поэтому для каждого иона силы притяжения между ним и его окружением значительно преобладают над силами отталкивания.

Однако, если бы между противоположно заряженными ионами действовали лишь силы притяжения, то вместо решетки получался бы комок слипшихся ионов. Очевидно, что этому препятствуют некоторые силы отталкивания, которые лишь на малых расстояниях превышают силы электростатического притяжения. В то время как последние согласно закону Кулона пропорциональны $1/r^2$ (где r—расстояние между обоими зарядами), силы отталкива-

ния должны убывать с расстоянием значительно быстрее, а именно они пропорциональны $1/r^n$, где $n > 2$*. При таких законах убывания обоих типов сил на больших расстояниях преобладает притяжение, а на малых—отталкивание, препятствующее ионам сблизиться дальше известного равновесного расстояния r_0, когда результирующая сила равна нулю. Это r_0 соответствует расстоянию между ионами в нормальной недеформированной решетке. Природа сил отталкивания была выяснена квантовой механикой, объяснившей, почему электронная оболочка одних атомов или ионов препятствует проникновению в нее электронных оболочек других.

Решетку с уравновешенными в ней силами притяжения и отталкивания можно представить моделью из симметрично размещенных шариков, каждый из которых скреплен со всеми своими ближайшими соседями пружинками.

Всякое внешнее усилие деформирует решетку, которая после прекращения этого усилия возвращается в прежнее состояние. В соответствии с этим твердое тело подвержено *упругим деформациям* и возвращается к прежнему объему и прежней форме после прекращения действия деформирующей силы, если не превзойден *предел упругости*. Если деформация слишком велика, то решетка разрывается, так как ионы настолько удаляются один от другого, что силы притяжения уже недостаточны для возвращения их в первоначальное положение. Таким образом, прочность твердого тела зависит от прочности его решетки.

Однако твердое тело никогда не представляет собой сплошную правильную кристаллическую решетку. Отдельные участки последней разделены прослойками, включениями, трещинами и пр., вследствие чего твердое тело разрушается гораздо раньше, чем достигнут предел, необходимый для разрушения его решетки. По этим же причинам в твердых телах наблюдаются неупругие деформации, подробнее рассматриваемые ниже.

Частицы, образующие решетку, не пребывают неподвижно в ее узлах, а находятся в состоянии непрерывного колебательного движения, которое будет подробнее рассмотрено в § 209 в связи с теорией теплоемкостей твердых тел. Здесь достаточно указать на то, что амплитуда и энергия колебаний каждой частицы произвольны, но средняя по всем частицам величина энергии постоянна для каждой температуры и растет с ней. Отдельные частицы около поверхности, если они имеют слишком большую амплитуду колебаний, отрываются от нее, что служит причиной *летучести* твердых тел, тем большей, чем менее прочна решетка

---

* Такие же силы действуют, конечно, и между ионами одного знака заряда, прибавляясь к кулоновским силам отталкивания одноименных зарядов.

и чем выше температура. Если средняя энергия колебаний становится достаточно большой, то решетка распадается и твердое тело *плавится*, а температура, при которой достигается это состояние, называется температурой плавления.

При погружении кристалла в жидкость молекулы последней ориентируются около ионов, находящихся на поверхности кристалла; между обоими возникают поляризационные силы притяжения, облегчающие отрывание ионов от решетки. Если прочность последней небольшая или если возникающие поляризационные силы велики, то кристаллическая решетка распадается и твердое тело *растворяется* в жидкости.

Мы видим, таким образом, что ряд основных свойств твердых тел зависит, если не исключительно, то во всяком случае в очень сильной степени от прочности кристаллической решетки, мерой которой служит ее энергия.

133. Энергия ионной решетки. Та работа, которую нужно затратить для разрушения решетки и удаления ее составных частей на бесконечно большие расстояния*, называется *энергией кристаллической решетки*. Ее относят к молю вещества и выражают в больших калориях.

Задача вычисления энергии решетки U была удовлетворительно разрешена лишь для ионных решеток. Это было сделано Борном (1918). Последующие более точные расчеты Борна и сотрудников (1932) с учетом квантово-механических поправок не очень сильно изменили первоначальные результаты.

Если твердое тело с молекулярным весом M и плотностью ρ имеет решетку типа решетки каменной соли, то согласно формуле Борна

$$U = 545 \sqrt[3]{\frac{\rho}{M}} \text{ ккал/моль} \tag{63}$$

Коэфициент перед корнем изменяется с типом решетки. Он равен 545 для решетки хлористого цезия и 512 для решетки цинковой обманки. Для соединения типа AB_2 он значительно выше (например, 1595 для решетки флюорита, 1507 для решетки рутила).

Правильность формулы Борна можно проверить несколькими независимыми путями. В § 69 был рассмотрен цикл Борна-Габера, который может служить для этой цели. Постоянство величин E сродства атома галоида к электрону, вычисляемых из энергии решеток и других данных для разных галоидных солей (см., например, табл. 7), само по себе уже служит такой проверкой. Еще более убедительно сравнение величин, получаемых из (63), с вычисляемыми из упомянутого цикла с непосредственно измеренными величинами E.

---

* Практически—на такие расстояния, при которых уже можно пренебрегать взаимодействием частиц.

Другой путь заключается в сравнении вычисленных из теории Борна коэфициентов сжимаемости с опытом. Большей частью между вычисленными по Борну и истинными U расхождение не превышает нескольких процентов.

А. Ф. Капустинский (1933) показал, что можно избежать вычисления коэфициента перед корнем для каждого типа решетки, если воспользоваться его формулой, содержащей лишь радиусы и валентности ионов в решетке.

Основываясь на теоретических соображениях, Капустинский (1943) придал своей формуле следующий окончательный вид:

$$U = 287{,}2\,\frac{z_1 z_2 \cdot \Sigma n}{r_1 + r_2}\left(1 - \frac{0{,}345}{r_1 + r_2}\right) \tag{63a}$$

где Σn—число ионов, на которые распадается молекула данного соединения, z и r—валентности и радиусы катиона и аниона в Å. Точность этой формулы для простых решеток близка к точности формулы Борна. Перед последней она имеет то существенное преимущество, что не требует знания типа решетки.

Например, для KCl с $M=74{,}55$ и $\rho=1{,}989$ формула Борна дает $U=162{,}9$, а формула Капустинского с $z_1=z_2=1$, $\Sigma n=2$ и $r_1+r_2=3{,}14$ (табл. 16) дает $U=162{,}8$ *ккал/моль*.

Таким образом, энергия кристалла и его свойства, зависящие от энергии, определяются по Капустинскому количеством его структурных единиц, их размерами и валентностями.

134. Вывод формулы Борна. Сила притяжения между двумя одновалентными ионами вычисляется из закона Кулона

$$F = \frac{e^2}{r^2}$$

где e—заряд иона и r—расстояние. Силы отталкивания могут быть с достаточной точностью представлены членом, обратно пропорциональным некоторой высокой степени n расстояния. Учитывая их, получаем

$$F = \frac{e^2}{r^2} - \frac{A}{r^n} \tag{a}$$

Энергия u рассматриваемой пары ионов равна интегралу силы по пути

$$u = \int F\,dr = -\frac{e^2}{r} + \frac{A}{r^{n-1}(n-1)} = -\frac{e^2}{r}\left(1 - \frac{A}{e^2(n-1)\,r^{n-2}}\right) \tag{b}$$

Для исключения неизвестного коэфициента A можно воспользоваться условием равновесия: при равновесном расстоянии $r=r_0$, отвечающем расстоянию между обоими ионами в решетке, $F=0$. Подставляя это в (a), находим

$$\frac{e^2}{r_0^2} = \frac{A}{r_0^n} \quad \text{или} \quad \frac{A}{e^2 r_0^{n-2}} = 1 \tag{c}$$

Для нахождения энергии u в равновесном состоянии надо также в (b) подставить $r=r_0$, что вместе с (с) дает

$$u=-\frac{e^2}{r_0}\left(1-\frac{1}{n-1}\right)=-\frac{e^2}{r_0}\cdot\frac{n-2}{n-1} \tag{d}$$

В решетке мы имеем, однако, взаимодействие не двух, а многих ионов, каждый из которых со всех сторон окружен соседями. Расчет соответствующей поправки приводит к некоторому множителю α перед выражением для u. Величина этого множителя равна 1,746 для решетки каменной соли, но для других типов решеток она иная.

Для r_0 можно воспользоваться соотношением (62)

$$r_0=\sqrt[3]{\frac{M}{2\rho N_0}}$$

что дает после умножения на $\alpha=1,746$

$$u=-1,746\, e^2\sqrt[3]{2N_0}\sqrt[3]{\frac{\rho}{M}}\cdot\frac{n-2}{n-1} \tag{e}$$

Для отнесения этой энергии к 1 молю надо умножить на постоянную Авогадро N_0 (число пар ионов в моле) и для перехода от эргов к большим калориям надо еще умножить на $2,389\cdot10^{-11}$. Для n Борн берет величину 10 как наиболее удовлетворяющую опытным данным. Подставив $N_0=6,023\cdot10^{23}$ и $e=4,803\cdot10^{-10}$, получаем окончательную формулу Борна для решетки NaCl:

$$U=545\sqrt[3]{\frac{\rho}{M}}\ \text{ккал/моль}$$

Замена $n=10$ другой близкой величиной мало влияет на результат, так как n входит в (е) в виде выражения $(n-2)/(n-1)$, числовое значение которого изменяется лишь на 1,2% при изменении n на единицу. Это позволило довольствоваться приблизительной величиной для n.

Формула Борна не учитывает добавочную энергию взаимной поляризации ионов. Это было бы недопустимым для отдельной пары ионов, но приемлемо для простых ионных решеток, где ввиду симметрии взаимные поляризации в значительной степени компенсируются.

135. Прочность твердых тел. Расчет, основанный на рассмотренной выше теории решетки, дает для кристаллического NaCl разрывающее усилие в 200 *кг/мм²*. Это число находится в разительном противоречии с опытом: брусок, выточенный из каменной соли, разрывается уже при нагрузке в 0,5 *кг/мм²*. В ряде исследований А. Ф. Иоффе с сотрудниками (начиная с 1923 г.) было найдено, что столь малая прочность зависит от многочисленных трещин у поверхности, около краев которых начинается разрушение при гораздо меньших усилиях, чем если бы трещин не было (подобно тому, как надорванный лист бумаги разрывается при растяжении значительно легче, чем неповрежденный). В пользу такого объяснения понижения прочности был приведен ряд убедительных доводов. Например, под водой, растворяющей поверхностный слой с трещинами и способствующей их «залечиванию» путем отложения в них соли из раствора, разрывающее усилие растет до 160 *кг/мм²*, что приближается к теоретическому пределу. Такое увеличение прочности не наблюдается при разрывании кристалла в жидкости, не растворяющей его и поэтому не способствующей устранению трещин (например в заранее насыщенном растворе NaCl).

Еще значительно раньше, чем наступает разрыв, нарушается пропорциональность между растягивающим усилием и деформацией, причем последняя

переходит из упругой в пластическую; после прекращения усилия тело не возвращается в первоначальное состояние, а наблюдается некоторая остаточная деформация. В то время как упругая деформация связана с изменениями в самой решетке, после перехода через предел упругости начинается деформация другого рода, состоящая в скольжении одних слоев кристалла вдоль других, что и служит причиной пластичности. При дальнейшей нагрузке тело распадается на ряд слоев, зерен и кусков, в пределах каждого из которых решетка сохраняется нетронутой. При этом тело приобретает текучесть, приближающую его по механическим свойствам к жидкостям.

Если упругий характер деформации сохраняется вплоть до разрыва, то тело называется *хрупким* (например сталь). Если пластическое состояние наступает уже при малых нагрузках, то тело называется *пластичным* (например свинец).

Твердость тела обнаруживает ясно выраженную связь со строением решетки. Алмаз очень тверд потому, что в его решетке атомы очень близки друг к другу и связаны большими силами, а графит мягок потому, что слои его решетки значительно больше удалены и связаны более слабыми силами. Замена иона в решетке ионом более высокой валентности и того же радиуса или ионом той же валентности, но меньшего радиуса, увеличивает твердость тела. Это объясняется тем, что в обоих случаях при такой замене растут силы электростатического притяжения и решетку труднее разрушить. Следует, однако, отметить, что твердость тела зависит не только от прочности его решетки, но и от ряда других факторов, из которых особую роль играет состояние поверхности (§ 541).

ГЛАВА V

Жидкое состояние

А. Физические свойства жидкостей

136. Характеристика жидкого состояния. Жидкости занимают промежуточное положение между твердыми и газообразными телами. По некоторым свойствам они ближе примыкают к первым, особенно при низких температурах, а по другим свойствам — ко вторым, особенно при приближении к критической температуре, при которой вообще исчезает всякое различие между жидкостями и их парами.

В отличие от газов жидкости не только не стремятся занять возможно больший объем, а наоборот, сильно противодействуют его изменению. Коэфициент сжимаемости $\chi=\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ у разных жидкостей и твердых кристаллических тел при температурах около 0°C и умеренных давлениях лежит в пределах от $2\cdot10^{-6}$ до $200\cdot10^{-6}$ am^{-1}; например, для воды при 20° $\chi=45\cdot10^{-6}$. Это значит, что требуется давление около 200 *ат* для того, чтобы уменьшить объём воды на 1%. Для идеального газа для получения такого же эффекта достаточно изменить давление только на 1%; при 1 *ат* это составит всего лишь 0,01 *ат*, т. е. в 20 000 раз меньше, чем для воды.

Вязкость типичных жидкостей несравненно меньше, чем у твердых кристаллических тел, и приближается к вязкости газов. Однако аморфные тела, которые обычно называют твердыми (например стекло) и которые по причинам, изложенным в § 115, мы будем причислять к жидким, часто имеют ту же вязкость, прочность и хрупкость, что и настоящие твердые тела.

В отличие от анизотропных твердых тел с устойчивой кристаллической решеткой жидкости аморфны и изотропны. Однако, как будет показано в § 148, более тонкие методы исследования обнаруживают в них зачатки анизотропии и кристаллического строения, что роднит их с твердыми телами. В отдельных, редких случаях образуются настоящие жидкие кристаллы (§ 150) и жидкость приобретает ясно выраженную оптическую анизотропию.

Чем температура ближе к температуре замерзания, тем свойства жидкостей ближе к свойствам твердых тел, и чем она ближе к критической температуре, тем их свойства ближе к свойствам газов.

Внешним отличительным свойством твердого состояния от жидкого может служить наличие у твердых тел определенной температуры плавления со скачкообразным изменением вязкости и большинства других свойств. Аморфные тела не обладают этим свойством и их можно рассматривать как жидкости в состоянии сильного переохлаждения, когда процесс кристаллизации сильно заторможен.

Различия в свойствах трех агрегатных состояний зависят от разного характера движения молекул (§ 85). Из них жидкое состояние наиболее трудно поддается теоретической обработке, так как в этом случае движение молекул недостаточно беспорядочно для применения элементарной кинетической теории, как в газах, и недостаточно упорядочено для применения механики и электростатики равновесных систем, как в твердых телах.

137. Вязкость*. *Вязкостью* или *внутренним трением* называется сопротивление, испытываемое средой при движении одних ее частей относительно других. Если поток ламинарен, т. е. все слои движутся в параллельных направлениях, то сила в динах, которую нужно приложить к 1 $см^2$ площадки внутри среды для того, чтобы сообщить ей скорость 1 *см/сек* относительно другой параллельной ей площадки, отстоящей от нее на 1 *см*, численно равна *коэфициенту вязкости* в абсолютных единицах. Абсолютная единица вязкости называется *пуазом* (размерность $г \cdot см^{-1} \cdot сек^{-1}$). Для жидкостей чаще пользуются в 100 раз меньшей единицей — *сантипуазом*. Она удобна тем, что коэфициент вязкости воды при 20°С и 1 *ат* почти точно равен 1 сантипуазу (точнее 1,0087), так что коэфициенты вязкости в этих единицах приблизительно совпадают с относительными вязкостями (отношение вязкости данной жидкости к вязкости воды при 20°), часто применяемыми вместо абсолютных.

Коэфициент вязкости обычно называют просто *вязкостью*. Часто применяют обратную величину, называемую *текучестью*.

Разные жидкости имеют очень различную вязкость, быстро растущую с понижением температуры, как видно из следующих примеров (вязкость при 1 *ат* в сантипуазах):

	0°	20°	50°	100°
Метиловый спирт .	0,808	0,593	0,395	—
Вода	1,794	1,0087	0,5492	0,2839
Глицерин	12040	1456	176	10

При низких температурах вязкость некоторых жидкостей увеличивается настолько, что они перестают быть текучими и при-

* Я. И. Френкель, Теория жидкого состояния, 1946; Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, 1935; Г. Барр, Вискозиметрия, 1938.

обретают прочность твердых тел (стекло, смолы, некоторые масла и другие вещества).

Давление также сильно влияет на вязкость. До 1000—2000 *ат* вязкость жидкостей растет с давлением приблизительно линейно, а выше—такое линейное изменение было найдено для логарифма вязкости.

Вязкость служит важным техническим признаком качества смазочных масел и многих других продуктов. Она также фигурирует в ряде гидротехнических и технологических расчетов, а также в решении разных физико-химических проблем. Для измерения вязкости жидкостей применяются разного типа вискозиметры, основанные на измерении скорости истечения жидкости из капиллярных трубок, скорости падения твердого шарика в жидкости, сопротивления, оказываемого вращению погруженного в жидкость цилиндра, и т. д.

Из закономерностей, связанных с вязкостью, рассмотрим три, имеющие применение в физической химии:

а) Скорость истечения жидкости из узкой трубки связана с ее радиусом и длиной формулой Пуазейля (1842)

$$Q = \frac{\pi p r^4}{8\eta l} t$$

где Q—объем жидкости, вытекающей за время t из трубки длины l и радиуса r при давлении p; η—коэфициент вязкости.

Эта формула лежит в основе применения вискозиметров, в которых измеряется время истечения определенного объема жидкости из капилляра. Для двух жидкостей с плотностями d_1 и d_2 в одном и том же сосуде согласно формуле Пуазейля

$$\eta_1 : \eta_2 = t_1 d_1 : t_2 d_2$$

так как давление столба жидкости пропорционально ее плотности.

Формула Пуазейля верна для ламинарного потока, когда скорости малы. При больших скоростях поток становится турбулентным и подчиняется значительно более сложным закономерностям. Если составить безразмерное отношение

$$R = \frac{2rsd}{\eta}$$

где s—скорость потока, то оно определяет переход потока из ламинарного в турбулентный; этот переход совершается при $R = 1400—2400$ (R—число Рейнольдса). Формула Пуазейля применима также к газам.

б) Для скорости s движения твердого шарика в вязкой среде Стокс (1880) вывел важную формулу

$$s = \frac{F}{6\pi\eta r} \qquad (64)$$

где F—сила, приложенная к шарику, и r—его радиус.

Если шарик падает под действием силы тяжести, то F равна его весу в жидкости

$$F = \frac{4}{3}\pi r^3 (d - \Delta) g$$

где d—плотность шарика, Δ—плотность среды и g—ускорение силы тяжести. Тогда

$$s = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 g (d - \Delta)}{\eta}$$

Для одного и того же шарика в двух средах

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{d - \Delta_1}{d - \Delta_2} \cdot \frac{\eta_2}{\eta_1}$$

На этом соотношении основан один из методов измерения вязкости.

Формула Стокса часто применяется для определения радиусов взвешенных частиц по скорости их погружения в среде с известной вязкостью. Этим путем можно находить размеры коллоидных частиц (*седиментационный анализ*), приблизительные размеры ионов в растворе и т. д. Следует также упомянуть о том, что формула Стокса легла в основу точного измерения заряда электрона по методу Милликена, так как она дала возможность найти вес заряженных капель масла, движущихся в электрическом поле (§ 7).

в) Зависимость вязкости η жидкостей от температуры и давления может быть заменена зависимостью молекулярного объема v от этих факторов, так как между η и v в широком интервале температур и давлений (до 1000 *ат*) точно соблюдается зависимость

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}$$

где c и ω—постоянные. Эта формула была найдена А. И. Бачинским (1912)*. В ней ω равно $^4/_{13}$ критического объема, т. е. приблизительно равно постоянной b уравнения Ван-дер-Ваальса. Для аномальных жидкостей (вода, спирт и др.), которые в сильной степени ассоциированы, формула Бачинского неприменима.

Отношение вязкости к молярному объему $\eta:v$ имеет величину порядка $4 \cdot 10^{-5}$—$7 \cdot 10^{-5}$ для нормальных жидкостей и во много раз выше для ассоциированных (например, $56 \cdot 10^{-5}$ для воды и $11640 \cdot 10^{-5}$ для глицерина).

138. Поверхностное натяжение. Предоставленная самой себе жидкость стремится принять форму, при которой ее поверхность при данном объеме будет наименьшей (шар). Это соответствует тому, как вела бы себя жидкость, окруженная растянутой упругой резиновой пленкой, стремящейся ее сжать. Эта аналогия ведет к представлению о некоторой упругой поверхностной пленке на границе раздела двух фаз, давящей внутрь жидкости. Следует подчеркнуть, однако, что такая пленка представляет собой лишь образную аналогию особого состояния молекул около поверхности и что в действительности ее не существует.

Рассмотрим пленку жидкости, натянутую на рамку, сторона которой AB может скользить вдоль этой рамки (рис. 64). При отодвигании AB вправо возникает сила, направленная влево. Она пропорциональна длине AB и не зависит от величины перемещения AB до тех пор, пока пленка не разорвалась. Сила, действующая на 1 *см* длины AB, называется *поверхностным натяже-*

* Эту формулу часто неправильно приписывают Мак-Леоду.

нием жидкости. Она измеряется в *дн/см*. Поверхностное натяжение можно также измерить энергией, которую нужно затратить для увеличения поверхности жидкости на 1 *см*². Так как

$$дн/см = дн \cdot см/см^2 = эрг/см^2$$

то оба определения совпадают.

Причиной поверхностного натяжения служит взаимное притяжение частиц жидкости. Выберем внутри жидкости молекулу *a* (рис. 65) и опишем вокруг нее сферу, радиус которой равен расстоянию, где еще заметно проявляют себя силы притяжения между этой молекулой и окружающими ее молекулами. Эти силы

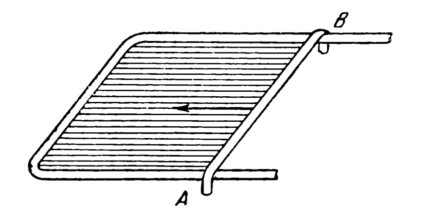


Рис. 64. Поверхностное натяжение в жидкой пленке.

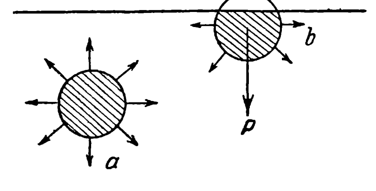


Рис. 65. Объяснение поверхностного натяжения по Лапласу.

действуют во всех направлениях симметрично; поэтому их равнодействующая равна нулю и молекула *a* остается в равновесном состоянии. Для молекул *b*, находящихся около поверхности жидкости, силы притяжения нижних слоев не уравновешиваются верхними; поэтому равнодействующая *P* направлена вниз и стремится втянуть молекулу *b* в глубь жидкости. Все молекулы, отстоящие от поверхности на расстояние меньше радиуса их сферы действия, подвержены такой же силе, что и является причиной поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение зависит не только от рода жидкости, но и от природы граничащей с ней среды, также притягивающей молекулы *b*, что уменьшает равнодействующую *P*. Поэтому следует говорить, например, не просто о поверхностном натяжении воды, а о поверхностном натяжении воды на границе с воздухом или с ее насыщенным паром.

Из сказанного следует, что тонкий поверхностный слой жидкости состоит из молекул, находящихся в ином энергетическом состоянии, чем молекулы внутри жидкости. Первые подвержены неуравновешенным междумолекулярным силам притяжения, вследствие чего в поверхностном слое создается избыточная *поверхностная энергия*, которой не обладают частицы жидкости в ее объеме. Поверхностная энергия является причиной особых свойств поверхности, сильно отличающихся от свойств остальной

части жидкости. Это различие вызывает разнообразные поверхностные явления, с некоторыми из которых мы познакомимся далее.

Толщина поверхностного слоя, равная диаметру сферы действия междумолекулярных сил, практически не превышает 10^{-7} *см*, т. е. толщины слоя в несколько молекул.

139. Капиллярность. Вследствие поверхностного натяжения горизонтальная поверхность жидкости искривляется около стенки сосуда, образуя вогнутый или выпуклый мениск. Для объяснения этого явления рассмотрим форму поверхности жидкости на границе раздела всех трех фаз (жидкость, газ, твердая стенка).

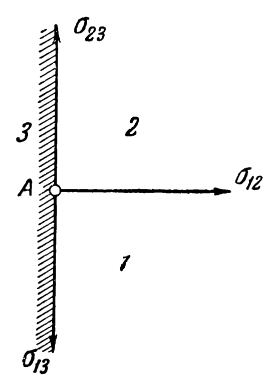


Рис. 66. Силы поверхностного натяжения.

Частица жидкости A (рис. 66) подвержена действию трех сил поверхностного натяжения, лежащих в трех поверхностях раздела: σ_{13}—между жидкостью и стенкой, σ_{23}—между газом и стенкой и σ_{12}—между жидкостью и газом. Первоначальное направление этих сил совпадает с тем, которое указано на рисунке. Так как вообще σ_{23} не равно σ_{13}, то жидкость около A будет подниматься или опускаться вдоль стенки в зависимости от того, какая из двух сил больше.

Пусть $\sigma_{23}>\sigma_{13}$. Тогда поверхность раздела примет форму, изображенную на рис. 67,*a*, и сила σ_{12} примет направление, касательное к поверхности жидкости. Как легко видеть, вертикальная составляющая этой силы равна $\sigma_{12}\cdot\cos\Theta$, и равновесие наступит при

$$\sigma_{23}=\sigma_{13}+\sigma_{12}\cos\Theta$$

В этом случае мениск будет вогнутым, и в узкой трубке он примет форму, изображенную на рис. 67, *b*.

Если же $\sigma_{23}<\sigma_{13}$ (рис. 68,*a*), то жидкость у стенки будет опускаться вниз. Условие равновесия останется тем же и мениск будет выпуклым (рис. 68,*b*).

В обоих случаях

$$\cos\Theta=\frac{\sigma_{23}-\sigma_{13}}{\sigma_{12}} \qquad (65)$$

Угол Θ называется *краевым углом*. Если $\cos\Theta>0$, то мениск вогнут: жидкость *смачивает* стенку. Если $\cos\Theta<0$, то мениск выпуклый: жидкость *не смачивает* стенку. Например, на границе с воздухом вода смачивает стекло и образует мениск типа, изображенного на рис. 67, а ртуть не смачивает стекла, образуя мениск типа рис. 68. Если смазать стенку трубки жиром, то

вода также образует выпуклый мениск, так как σ_{13} для раздела вода—стекло значительно меньше, чем для раздела вода—жир.

Все изложенное остается в силе в том случае, когда фаза 2 представляет собой не газ, а другую жидкость, не смешивающуюся с жидкостью 1, и вообще в случае трех любых соприкасающихся фаз.

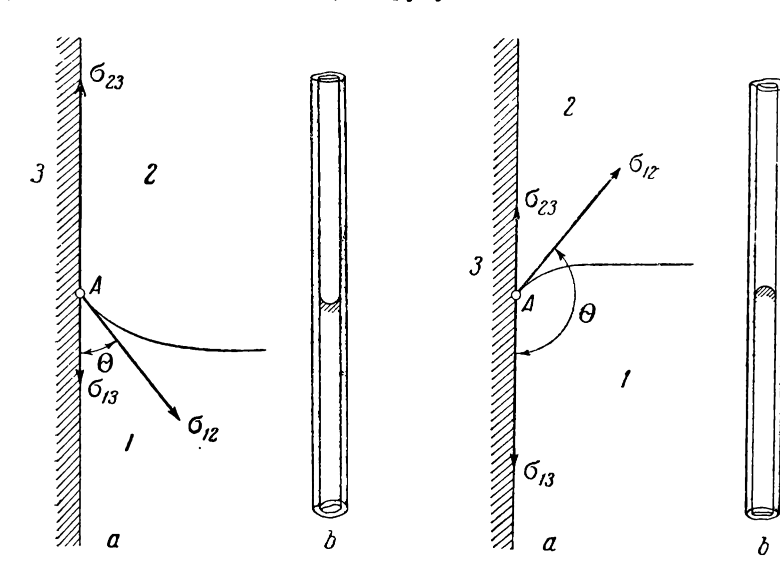


Рис. 67. Мениск жидкости, смачивающей стенку.

Рис. 68. Мениск жидкости, не смачивающей стенку.

Капля масла растекается по воде равномерной пленкой из-за поверхностного натяжения. Это объясняется малой величиной

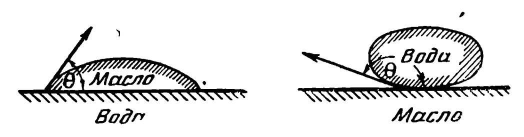


Рис. 69. Формы капель.

краевого угла Θ. Наоборот, капля воды на масле остается сферической, что объясняется большой величиной угла Θ в этом случае (рис. 69).

Наименьшая толщина пленки масла на воде позволила Лошмидту и Кельвину впервые найти верхний предел диаметра молекул (предполагая, что наиболее тонкие наблюдаемые пленки состоят из мономолекулярного слоя).

140. Измерение поверхностного натяжения. Высота поднятия жидкости в сосуде, стенки которого она смачивает, не безгранична; при достаточной высоте дальнейшему поднятию противодействует сила тяжести приподнятой жидкости. Поднятие жидкости в капилляре служит простым, хотя и не очень точным методом измерения ее поверхностного натяжения. Если жидкость поднялась на высоту h (рис. 70), то вес столба жидкости равен $\pi r^2 hdg$, а сила поверхностного натяжения равна $\sigma \cdot 2\pi r$ (r—радиус трубки, d—плотность жидкости, g—ускорение силы тяжести). При равновесии обе силы равны $\sigma \cdot 2\pi r = \pi r^2 hdg$, откуда

$$\sigma = \frac{rhdg}{2} \qquad (a)$$

Для очень летучих жидкостей вместо d следует брать разность $d—d_1$ плотностей жидкости и ее пара*. Из (а) непосредственно видно, что чем уже капилляр, тем высота поднятия в нем больше. На этом основано действие фитилей, представляющих собой систему узких капилляров, образованных волокнами ткани.

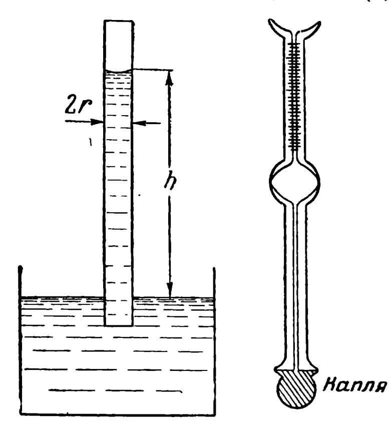


Рис. 70. Измерение поверхностного натяжения по высоте поднятия жидкости в капилляре.

Рис. 71. Сталагмометр.

Другим удобным и часто применяемым, но тоже неточным, способом измерения поверхностного натяжения является применение *сталагмометра*, основанного на определении величины капель, вытекающих из капилляра (рис. 71). Если вытекло v *см*³ жидкости, которые дали n капель, то вес капли $P = vdg/n$ (обозначения см. выше). Капля отрывается тогда, когда ее вес превышает силу поверхностного натяжения, которая равна $k\sigma$, где k—периметр капли. Приближенно k можно считать для данного прибора постоянным. Из равенства обеих сил находим:

$$\sigma = \frac{vdg}{nk}$$

Наполняя прибор до метки один раз водой, а другой раз исследуемой жидкостью, производят счет капель. Объемы v в обоих случаях одинаковы и если считать k постоянным, то

$$\sigma_1 = \sigma_2 \frac{d_1 n_2}{d_2 n_1}$$

где индекс 2 относится к воде

Простой и точный метод измерения поверхностного натяжения был разработан П. А. Ребиндером (1926), применившим принцип, предложенный Кантором (1892). Основан он на том, что давление, необходимое для выдавливания жидкости (или газа) из капилляра, опущенного в другую жид-

---

* Строго говоря, σ представляет собой не σ_{12} между жидкостью и газом. но разность $\sigma_{23}—\sigma_{13}$ (рис. 66), которая, согласно (65), равна $\sigma_{12} \cos \Theta$. Лишь при хорошей смачиваемости, когда $\cos \Theta = 1$, это произведение точно равно σ_{12}. Для тонких капилляров следует еще вводить поправку на форму мениска.

кость, пропорционально поверхностному натяжению на границе обеих жидкостей. Отсюда: $\sigma = \text{const} \cdot p$, где const—постоянная данного прибора и p—давление, при котором пузырек проскакивает. Заменяя исследуемую жидкость водой, получаем $\sigma_0 = \text{const} \cdot p_0$ или $\text{const} = \sigma_0/p_0$. Величина σ_0 известна, а p_0 определяется из опыта. Для воды при 20°С поверхностное натяжение равно 72,8 *эрг/см*² (на границе с влажным воздухом) или 0,0739 *г/см*. Для других жидкостей поверхностное натяжение колеблется примерно между 0,02 и 0,8 *г/см*.

141. Парахор*. Между поверхностным натяжением жидкости σ, ее плотностью d и плотностью ее пара Δ существует точная зависимость, найденная А. И. Бачинским (1921):

$$\sigma = c(d - \Delta)^4$$

где c—постоянная, зависящая от рода вещества. Формулу Бачинского можно переписать также в виде

$$c^{1/4} = \frac{\sigma^{1/4}}{d - \Delta}$$

Произведение

$$P = Mc^{1/4} = \frac{M\sigma^{1/4}}{d - \Delta}$$

(где M—молекулярный вес) Сегден (1924) назвал *парахором*. Этот автор показал, что парахоры жидкостей представляют собой аддитивные величины, которые могут быть с большой точностью найдены из парахоров отдельных атомов и связей, для которых им были вычислены данные, приведенные в табл. 17.

Таблица 17

Значения парахоров

Атом	P	Связь	P
Углерод C	4,8	Тройная	46,6
Водород H	17,1	Двойная	23,2
Азот N	12,5	Трехчленное кольцо	16,7
Кислород O	20,0	Четырехчленное кольцо	11,6
Сера S	48,2	Пятичленное кольцо	8,5
Хлор Cl	54,3	Шестичленное кольцо	6,1

Например, для бензола согласно формуле Кекуле: $P = 6(C) + 6(H) + 3$ (двойные связи) $+ 1$ (кольцо) $= 6 \cdot 4{,}8 + 6 \cdot 17{,}1 + 3 \cdot 23{,}2 + 6{,}1 = 207{,}1$. Опыт дает 206,2.

* А. И. Курсанов, Успехи химии 2, 129 (1933).

Для паральдегида $(CH_3CHO)_3$ возможно циклическое строение или цепочечное

$$\text{(I)}\quad \begin{array}{c} \qquad O \\ \quad / \qquad \backslash \\ CH_3-CH \qquad CH-CH_3 \\ \quad | \qquad\qquad | \\ \quad O-CH-O \\ \qquad | \\ \qquad CH_3 \end{array}$$

$$\text{(II)}\ CH_3-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-CH_2-CHO$$

Для первого парахор равен 300,1, а для второго 317,2. Опыт дал 298,7, что подтвердило циклическое строение (I).

Причину аддитивности парахоров можно приблизительно объяснить следующим образом. При температурах, достаточно удаленных от критической, можно пренебрегать плотностью пара Δ по сравнению с плотностью жидкости d. Тогда

$$P = \frac{M\sigma^{1/4}}{d} = \sigma^{1/4} v$$

где $v = M/d$—молярный объем жидкости. Таким образом, парахор равен молярному объему жидкости при том ее состоянии, когда σ приблизительно равно 1. Аддитивность молярных объемов была замечена давно, но для этого надо было их сравнивать в одинаковых условиях, например при температурах кипения или при критических температурах. Отсутствию поверхностного натяжения соответствует отсутствие междумолекулярных сил притяжения. В этом состоянии аддитивность объемов не должна нарушаться посторонними влияниями и должна соблюдаться более точно, чем при сравнении в указанных выше условиях.

Сегден нашел, что парахоры жидкостей равны $0{,}77\, v_c$, где v_c—критический объем. Парахор почти не зависит от температуры и давления, так как от них не зависит постоянная c в формуле Бачинского.

В согласии с опытом формула Бачинского дает $\sigma = 0$ в критической точке, где $d = \Delta$. Исчезновение поверхностного натяжения между жидкостью и ее насыщенным паром около критической точки было отмечено Д. И. Менделеевым, который на основании этого в 1860 г. предсказал существование критической точки за 9 лет до того, как она была экспериментально найдена Эндрюсом.

142. Давление пара. При любой температуре жидкость частично испаряется. Если испарение происходит в замкнутом сосуде, то оно прекращается тогда, когда давление пара достигает некоторой определенной для каждой жидкости и температуры величины. В этом случае пар насыщает пространство над жидкостью, и предельное его давление называется *давлением насыщенного пара*. Если удалить часть пара, то сейчас же новое количество жидкости испарится до восстановления предельного давления. Наоборот, если в сосуд ввести пар извне, то часть последнего будет конденсироваться до тех пор, пока не восстановится то же давление.

Термодинамика доказывает, что давление насыщенного пара имеет для каждой температуры определенную величину и что эта величина не зависит от количества жидкости и пара (§ 272).

Если давление насыщенного пара равно внешнему давлению, причем пар по мере испарения удаляется (давление не растет), то испарение протекает бурно. В этом случае оно называется *кипением*, и температура, при которой это происходит, называется *температурой кипения*.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры можно найти термодинамическим путем. Из формул, приведенных в § 279—281, видно, что давление насыщенного пара очень быстро растет с температурой. Это видно также из рис. 72, на котором изображена кривая давления насыщенного пара воды. Справа дан в увеличенном виде участок этой кривой от 0° до 100°С.

Кривая давления пара оканчивается в критической точке, когда давление пара равно критическому давлению.

143. Кинетическое толкование. Описанные явления легко качественно истолковать с помощью кинетической теории. Некоторые из молекул жидкости имеют настолько большую кинетическую энергию, что они, преодолевая силы сцепления, вырываются из жидкости и образуют пар. Одновременно с этим молекулы пара, двигаясь по разнообразным направлениям, иногда подходят к поверхности жидкости и захватываются последней. Таким образом, в единицу времени некоторое число молекул m переходит из жидкости в пар, а другое число n — обратно. При давлении p ниже давления насыщенного пара $m>n$ и происходит испарение. Когда p равно этому давлению, то $m=n$, устанавливается стационарное состояние и испарение прекращается. Наконец, при больших p имеем $m<n$ и пар конденсируется. С увеличением температуры величины m и n растут (увеличивается скорость движения молекул), причем первая растет быстрее второй. Поэтому, чтобы поднять n до m, нужно более высокое давление, чем при низкой температуре.



Рис. 72. Кривая давления пара воды.

144. Влияние кривизны поверхности жидкости. Давление насыщенного пара при данной температуре T зависит в известной степени от кривизны поверхности. Из рис. 73 видно, что отрывающаяся от жидкости молекула сможет это легче сделать при выпуклой поверхности, чем при вогнутой, так как в первом случае равнодействующая P сил сцепления меньше.

Кинетическая теория, в согласии с термодинамикой, дает для изменения давления пара Δp с кривизной поверхности жидкости выражение

$$\frac{\Delta p}{p}=\frac{2\sigma}{rd}\cdot\frac{M}{RT}$$

где σ—поверхностное натяжение, d—плотность, r—радиус кривизны и M—молекулярный вес.

Малые капли всегда имеют большее давление пара по сравнению с большими, так как радиусы кривизны r у них меньше. Если в замкнутом пространстве имеются капли разной величины, то происходит непрерывная перегонка

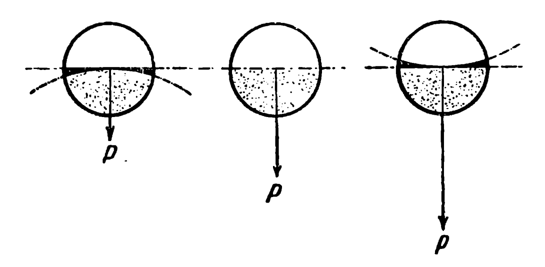


Рис. 73. Влияние кривизны поверхности на давление пара.

жидкости от малых капель к большим до тех пор, пока вся жидкость не соберется в одну большую каплю.

145. Измерение давления пара. Знание кривых давления пара имеет большое значение для решения ряда теоретических и прикладных задач. Для их нахождения было предложено много разнообразных методов, большинство которых принадлежит к одной из следующих трех групп:

а) *Статические методы*, основанные на непосредственном измерении давления пара при разных температурах. При достаточно больших давлениях можно пользоваться обычными манометрами разных типов. Измерение разности двух близких давлений производится при помощи диференциальных манометров, точность которых может быть значительно увеличена путем применения в U-образной барометрической трубке двух несмешивающихся жидкостей с очень различными удельными весами.

б) *Динамические методы*, основанные на измерении температур кипения при разных заданных давлениях. При этом нужно заботиться об устранении перегрева жидкости. Методика в общем сходна с определением температуры кипения растворов (§ 335).

в) *Метод продувания*. Пропускают над жидкостью или твердым телом медленный ток сухого газа, который насыщается при этом паром исследуемого вещества. Количество унесенного пара, определяемое химическим анализом или по потере в весе вещества, вместе с общим количеством прошедшего газа позволяет найти его парциальное давление в газе, равное давлению насыщенного пара над веществом. Этот способ особенно пригоден для мало летучих веществ, даже для металлов, при сравнительно низких температурах.

Б. Уравнение состояния и строение жидкостей

146. Применение уравнения Ван-дер-Ваальса. В § 112 указывалось, что уравнение Ван-дер-Ваальса охватывает не только газообразное, но и жидкое состояние. Это уравнение не очень точно описывает поведение даже умеренно сжатых газов, а для жидкостей оно дает лишь приблизительную картину. Причины этого рассматриваются ниже.

Если постоянные a и b подобрать, основываясь на эмпирических данных, то можно довольно точно вычислить объемы при разных давлениях; однако эти a и b не совпадают с теми, которые вычисляются из критической точки и справедливы для газообразного состояния. С такими эмпирическими параметрами уравнение Ван-дер-Ваальса для жидкостей теряет теоретический смысл и сохраняет лишь значение удовлетворительной интерполяционной формулы.

Не лучше обстоит дело с применением других уравнений состояния реальных газов к жидкостям. Задача разыскания удовлетворительного и теоретически обоснованного общего уравнения состояния для последних еще не разрешена. При всем этом уравнение Ван-дер-Ваальса (равно как и разные его видоизменения) сохраняет большое принципиальное значение также и для жидкостей, так как оно объясняет и предсказывает критические явления, дает величины внутреннего давления и качественно правильную картину соотношения между газообразным и жидким состояниями и непрерывного перехода между ними.

147. Внутреннее давление. Давление p, приложенное к жидкости или газу, уравновешивает не только давление P, вызванное ударами молекул о стенки сосуда, но также и добавочное давление Π, вызванное междумолекулярными (ван-дер-ваальсовыми) силами притяжения и направленное противоположно давлению P. Однако на малых расстояниях между молекулами действуют не только силы притяжения, но и силы отталкивания, создающие еще добавочное отрицательное давление π. В итоге в уравнении состояния $pv=RT$, выводимом из кинетической теории путем подсчета количества движения ударов молекул о стенки сосуда (§ 96), помимо объемной поправки, надо заменить p на $P=p+\Pi-\pi$, если попрежнему под p подразумевать то приложенное внешнее давление, которое непосредственно измеряют (для идеального газа p и P равны). Получаем

$$(p+\Pi-\pi)(v-b)=RT \tag{67}$$

Это уравнение одинаково справедливо как для газов, так и для жидкостей; однако оно не имеет реального значения до тех пор, пока неизвестны значения *давления сцепления* Π и *давления*

отталкивания π. Силы сцепления довольно быстро убывают с расстоянием* и поэтому они особенно сильно проявляют себя в сжатых газах, где средние расстояния между молекулами невелики и последние достаточно большую часть времени пребывают вблизи соседних молекул. Еще быстрее убывают с расстоянием силы отталкивания (§ 132), которые поэтому становятся существенными лишь в очень сильно сжатых газах и особенно в жидкостях, где молекулы вообще не выходят из сфер действия соседних молекул.

При малых плотностях можно пренебречь как силами притяжения, так и силами отталкивания, так что $\Pi=\pi=0$. В этом случае можно также считать $v-b=v$, и (67) превращается в уравнение состояния идеального газа

$$pv=RT$$

При умеренных плотностях уже нельзя пренебрегать силами притяжения, но можно еще пренебрегать силами отталкивания ($\pi=0$), что дает

$$(p+\Pi)(v-b)=RT$$

Положив приближенно

$$\Pi=\frac{a}{v^2} \qquad \text{(a)}$$

получаем уравнение Ван-дер-Ваальса. При больших плотностях газов, а также и для жидкостей надо применять полное уравнение (67), вид которого еще не найден не только вследствие неточности выражения (a), но особенно из-за незнания общей зависимости давления отталкивания π от внешнего давления, объема и температуры. Когда для жидкостей мы заменяем $\Pi-\pi$ через Π, к тому же еще в виде лишь приблизительного его значения (a), то ошибки от такой замены становятся столь большими, что уравнение Ван-дер-Ваальса перестает быть применимым.

Разность $\Pi-\pi$ давлений сцепления и отталкивания называется *внутренним давлением*. Для сильно сжатых газов оно достигает больших величин, значительно превосходящих внешнее давление. Например, для CO_2 при 40°C и 100 *ат* из (a) вычисляется $\Pi=731$ *ат*. В данном случае можно еще пренебрегать поправкой π, так что внутреннее давление в 7,31 раза превосходит внешнее. В жидкостях можно дать лишь приблизительную оценку величин внутреннего давления (например, беря его из уравнения Таммана, см. ниже). Оно достигает нескольких тысяч атмосфер при нормальном внешнем давлении. Поэтому жидкости, в противоположность газам, сохраняют постоянный объем и образуют резкую поверхность раздела с окружающей средой.

---

* Согласно квантовой механике они пропорциональны $1/r^7$.

Внутри объема жидкости внутреннее давление действует равномерно во всех направлениях и поэтому оно не влияет на поведение молекул. Около поверхности, как показывает рис. 65, внутреннее давление уже не уравновешено и поверхностные молекулы подвержены силе, направленной внутрь объема. Сравнение с рассуждениями, изложенными в § 138, указывает на тесную связь между внутренним давлением и поверхностным натяжением (однако отождествление обоих было бы неправильным).

Для сильно сжатых жидкостей Тамман (1912) предложил эмпирическое уравнение, очень хорошо подтверждающееся опытом:

$$(p+\Pi_0)(v-v_\infty)=CT$$

Здесь Π_0, v_∞ и C—эмпирические константы, первая из которых приблизительно равна внутреннему давлению, а вторая соответствует поправке b уравнения Ван-дер-Ваальса. Это уравнение дает очень хорошие результаты для умеренно высоких давлений и менее точно как для малых давлений, так и для очень высоких (больше 5000 *ат*).

148. Строение жидкостей*. До недавнего времени общепринятым было представление о жидкости, как о собрании беспорядочно движущихся и хаотически расположенных молекул, в отличие от твердых тел, частицы которых располагаются в определенной закономерности, образуя пространственную кристаллическую решетку. Применение рентгеновского и электронного анализа заставило отказаться от такого взгляда на жидкости. Рентгенограммы жидкостей, снятые по методу Дебая-Шерера (§ 124), обнаруживают одно или несколько ясно выраженных, хотя и размытых колец, напоминая рентгенограммы очень мелких кристаллических порошков.

Сначала эти кольца приписывали правильному внутреннему строению молекул, которые при достаточной их величине сами служат как бы диффракционными решетками, однако позднейшие исследования ряда авторов достоверно установили, что наряду с кольцами, отвечающими упорядоченной внутримолекулярной структуре, на рентгенограммах имеются также кольца, отвечающие упорядоченному расположению самих молекул в жидкости. Теория, развитая одновременно Дебаем (1927) и Цернике и Принсом (1927), позволила более детально расшифровать эту структуру.

В отличие от твердых тел со сплошной кристаллической решеткой, в жидкостях правильное расположение ограничивается небольшими участками из десятков или сотен молекул. Если выбрать

* В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях, 1935.

какую-нибудь частицу из образующих кристаллическую решетку твердого тела и итти от нее в каком-либо направлении, то правильное чередование частиц сохраняется в пределах всей решетки («дальний порядок»), в то время как в жидкости эта правильность наблюдается лишь по соседству с выбранной частицей, постепенно нарушается и вовсе исчезает уже на расстояниях порядка 10—20 Å («ближний порядок»). Согласно представлениям, впервые выдвинутым Стюартом (1927), жидкости имеют псевдокристаллическое *сиботаксическое* строение, заключающееся в том, что некоторое небольшое число молекул на короткое время группируется в правильную кристаллическую решетку, которая затем разрушается с тем, чтобы возникнуть в другом месте. Таким образом, не теряя своей подвижности, молекулы в каждый данный момент более или менее полно ориентированы и объем жидкости заполнен многочисленными, кратковременно существующими участками кристаллической решетки.

Такое строение роднит жидкости больше с твердыми телами, чем с газами, особенно при температурах, близких к температуре замерзания, когда ряд свойств жидкости приближается к свойствам твердого тела (плотность, теплоемкость, упругие свойства и др.).

Структурный анализ жидкостей, состоящих из атомов или простых молекул (металлы и др.), обнаруживает при высоких температурах сиботаксические группы, отвечающие плотной упаковке шариков (§ 128). Моделью такого строения может служить непрерывно встряхиваемое плоское блюдо с шариками, не заполняющими его целиком. Действительно, Дебаю удалось с такой моделью, повторяя встряхивания тысячи раз, получить в среднем то распределение, которое обнаруживает рентгеновский анализ. При понижении температуры сиботаксическая структура начинает приближаться к структуре решетки твердого кристалла. Например, ртуть с плотной упаковкой молекул при высоких температурах быстро меняет структуру при приближении к температуре плавления, и на 1—1,5° выше ее уже имеет ясно выраженное ромбоэдрическое строение сиботаксических групп, очень напоминающее строение решетки твердой ртути (В. И. Данилов и В. Е. Неймарк, 1935).

Вода, как нашли Бернал и Фаулер (1933), также имеет при высокой температуре структуру плотной упаковки. При приближении к температуре замерзания эта структура постепенно переходит в структуру кварца (преобладающую при комнатной температуре) и вблизи температуры плавления—в структуру тридимита (модификация кварца), совпадающую со структурой льда. Разные плотности и энергетические свойства этих решеток объясняют изменение физических свойств воды с температурой и их общеизвестные аномалии без необходимости прибегать к ранее

общепринятым гипотетическим представлениям о равновесиях между ассоциированными молекулами $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$ и т. д. (гидроли), образованием и распадением которых пытались без большого успеха объяснять упомянутые аномалии воды.

Повидимому, все жидкости при температурах, не слишком отдаленных от температуры замерзания, имеют строение, приближающееся к строению в твердом состоянии, и в соответствии с этим рентгенограммы имеют широкие размытые кольца в тех же приблизительно местах, где для твердого тела наблюдаются резкие кольца или группы колец. Такое сходство обусловлено тем, что междучастичные силы, образующие кристаллическую решетку твердого тела, сохраняют свои особенности и в жидкости, где, однако, на них налагаются тепловое движение, стремящееся расстраивать порядок, и другие добавочные факторы.

Псевдокристаллическое строение жидкостей еще мало изучено. Несомненно, что дальнейшее развитие этого вопроса даст много нового и прольет свет на загадочное строение жидкостей, до недавнего времени мало доступных для теоретической разработки.

Не следует отождествлять сиботаксические группировки в жидкостях с образованием мелких кристалликов. Последние дают хотя и сходную, но иную диффракционную картину. Скорее всего их можно сравнивать с кристаллами, в которых правильный порядок сильно нарушен тепловыми движениями частиц. Действительно, можно правильно рассчитать рентгенограмму жидкости из рентгенограммы соответствующей кристаллической решетки, «размыв» ее тепловыми движениями.

В растворах ионы щелочных металлов, галоидов и другие, поляризуя молекулы воды, расстраивают правильную их ориентировку в сиботаксические группы; наоборот, H^+ и OH^- ее усиливают, что можно было предвидеть, учитывая наличие обоих этих ионов в молекуле воды. Повышение температуры увеличивает скорость тепловых движений и также расстраивает сиботаксическую ориентировку в воде. Изменение строения последней с повышением температуры очень напоминает изменения, связанные с увеличением концентрации растворенного вещества.

149. Применение электронографии к изучению строения молекул. Кроме диффракции, вызванной ориентировкой молекул, в жидкостях, равно как и в газах и парах при достаточной их плотности, наблюдается диффракция, зависящая от внутреннего строения молекул. Соответствующие кольца менее интенсивны, чем рассмотренные выше. Они были впервые наблюдены еще Дебаем и Шерером (1917) на жидком бензоле и затем подробно изучены для разных жидкостей и газов рентгенографическим и электронографическим путем.

Применение электронографического метода к выяснению внутреннего строения молекул привело к важным и интересным результатам. В ряде случаев были точно измерены междуядерные расстояния в молекулах. Было доказано линейное расположение атомов в CO_2, CS_2 и N_2O (в виде O=C=O и т. д.) в согласии с отсутствием у них дипольного момента; тетраэдрическое строение—у CCl_4, $C(CH_3)_4$ и других в согласии со стереохимией; пирамидальное—у NH_3, PH_3 и других; октаэдрическое—у SF_6; кубическое—у OsO_8; плоское шестичленное кольцо—у бензола, гексаметилбензола и других в согласии с формулой Кекуле. Все эти результаты подтверждают те, которые были получены из оптических спектров, дипольных моментов и других данных (§ 154 и 162), а также на основании химических и стереохимических признаков.

150. Жидкие кристаллы. Некоторые вещества, из числа имеющих длинные вытянутые молекулы, сохраняют при плавлении характерное для кристаллов двойное лучепреломление благодаря известной упорядоченности в расположении таких молекул.

Выше некоторой температуры наступает второй скачкообразный переход, при котором исчезают двойное преломление и мутность и устанавливается состояние обыкновенной жидкости.

Область анизотропии называют *областью жидких кристаллов* или, лучше, *мезоморфным состоянием*. Сейчас известно свыше 300 веществ, плавящихся в такие анизотропные жидкости, например пара-азоксианизол с температурой плавления 118,3°С и областью анизотропии до 135,9°. В магнитном поле мутность исчезает, так как молекулы приобретают в нем правильную ориентировку вдоль силовых линий. С мезоморфным состоянием не следует смешивать взвеси мелких твердых кристалликов в вязкой среде (например, иодхинин-сульфата в желатине), которым можно придать правильную ориентировку, например протягиванием. Пленки из таких взвесей с ориентированными кристалликами получили название *поляроидов* и нашли большое применение вместо призм Николя в оптических приборах, фотографии и пр. благодаря их способности поляризовать обыкновенный свет и не пропускать поляризованный (например отраженный) свет с иным углом поляризации, чем их собственный.

ГЛАВА VI

Строение молекул и химическая связь*

А. Поляризация молекул**

151. Диэлектрическая постоянная. Два точечных заряда e_1 и e_2 на расстоянии r друг от друга взаимодействуют согласно закону Кулона с силой

$$f = \frac{e_1 e_2}{Dr^2}$$

Величина D характеризует электрические свойства среды, в которую помещены оба заряда, и называется ее *диэлектрической постоянной*. Если e выражена в электростатических единицах, то D есть безразмерная величина, причем для пустоты $D=1$, а для хороших проводников D приближается к бесконечности. У диэлектриков (непроводников) D лежит примерно между 1 и 100.

Измерение диэлектрической постоянной производится разными методами, основанными главным образом на законе Кулона, т. е. на изменении величины силы f со средой или на связанном с этим изменении емкости конденсатора в зависимости от среды (емкость пропорциональна D среды), или, наконец, на измерении скорости распространения электромагнитных волн в среде.

Таблица 18

Диэлектрические постоянные жидкостей (20° С)

Вещество	D	Вещество	D
Гексан C_6H_{14}	1,9	Метиловый спирт CH_3OH .	30
Бензол C_6H_6	2,3	Муравьиная кислота $HCOOH$	59
Хлороформ $CHCl_3$	4,7	Вода H_2O	79
Ацетон CH_3COCH_3	21	Формамид $HCONH_2$	84
Этиловый спирт C_2H_5OH .	26	Цианистый водород HCN .	116

Для газов D мало отличается от единицы, а для жидкостей колеблется в широких пределах. В табл. 18 приведен ряд при-

* Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946; М. Е. Волькенштейн, Строение молекул, 1947; Л Паулинг, Природа химической связи, 1947; Н. В. Сиджвик, Природа связей в химических соединениях, 1936; Г. А. Стюарт, Строение молекул, 137; Э. Ферми, Молекулы и кристаллы, 1947.

** Подробности о поляризации, рефракции и дипольных моментах см. П. Дебай, Полярные молекулы, 1932; Ч. Ф. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, 1937.

меров. Для твердых диэлектриков D имеет величины порядка нескольких единиц. Диэлектрические постоянные растворов в первом приближении складываются аддитивно (по правилу смешения) из D растворителя и растворенных веществ. Наблюдаются, однако, значительные отклонения от аддитивности; особенно это имеет место для растворов электролитов и смесей жидкостей, молекулы которых склонны к ассоциации.

Влияние среды на кулоновскую силу f в общих чертах можно себе представить следующим образом (рис. 74). Среда состоит из молекул, содержащих положительные и отрицательные заряды. Под влиянием внешнего поля внутренние заряды молекул раздвигаются, так что в каждой молекуле индуцируется *электрический диполь* с *дипольным моментом*, равным произведению заряда на расстояние между центрами зарядов. Так как внутри молекулы положительный и отрицательный заряды e равны, то дипольный момент m вычисляется умножением любого из них на a—величину смещения: $m = ae$. Образование диполей называется *диэлектрической поляризацией*. Она создает противоположно направленное поле, уменьшающее силу f взаимодействия зарядов, помещенных в рассматриваемую среду.

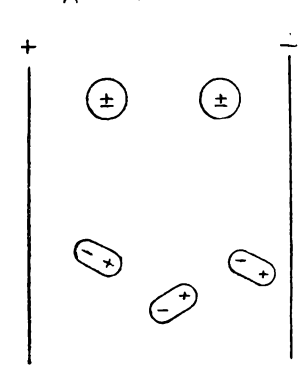


Рис. 74. Индуцированные диполи.

152. Молярная поляризация. Исходя из развитых выше представлений о поляризации молекул диэлектриков, Клаузиус (1879) и Мосотти (1850) дали теорию диэлектриков, приводящую к основному соотношению

$$\frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha_0 = 2{,}51 \cdot 10^{24} \alpha_0 \qquad (68)$$

где D—диэлектрическая постоянная, M—молекулярный вес, d—плотность, N_0—постоянная Авогадро и α_0—коэфициент, характеризующий силу связей между электрическими зарядами в молекуле, называемый ее *поляризуемостью* или *деформируемостью*.

Для не слишком сильных полей моменты индуцированных диполей пропорциональны силе поля E и поляризуемости α_0, т. е. $m = \alpha_0 E$. Таким образом, α_0—это момент, индуцируемый полем $E = 1$.

Величина

$$\Pi = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{d} \qquad (69)$$

называется *молярной поляризацией* диэлектрика. Она зависит лишь от поляризуемости молекул, которая заметно не изменяется ни от силы поля, ни от концентрации (в случае газов или растворов); все это, конечно, лишь до известных пределов.

Физическое значение величины П заключается в том, что она, как это следует из теории Клаузиуса-Мосотти, приблизительно равна собственному объему, занимаемому молекулами одного моля*. Таким образом, измерения диэлектрической постоянной приводят к величинам собственных объемов. Выше было показано, что поправка b в уравнении Ван-дер-Ваальса равна учетверенному объему молекул, откуда приблизительно

$$\Pi = \frac{b}{4} \qquad (70)$$

Проверка этого соотношения дает довольно удовлетворительные результаты во всех тех случаях, для которых справедлива рассматриваемая ниже зависимость (74). В табл. 19 дано несколько примеров. Однако, например, для NH_3 $b/4=57$, а $\Pi=9$ и для H_2S $b/4=30$ и $\Pi=8$. Во всех этих случаях D не равно квадрату показателя преломления (n^2) и П сильно зависит от температуры (см. ниже).

Таблица 19

Собственные объемы молекул (в *см*³ для 1 моля)

Молекулы	П	$\frac{b}{4}$
H_2	2,0	4,1
Ar	4,2	8,0
C_2H_4	9,4	14,0
C_5H_{12}	26,0	36,0

153. Теория диэлектриков Дебая. Только что отмеченные противоречия между теорией Клаузиуса-Мосотти и опытом устраняются теорией диэлектриков, которую дал Дебай (1912). Основное положение ее состоит в том, что диполи образуются

* Пусть молекула представляет собой проводящий шар радиуса r. Для момента шара в поле E электростатика дает $m=r^3E$. С другой стороны, как было указано, $m=\varkappa_0 E$, откуда $\varkappa_0=r^3$ и $^4/_3\,\pi\,\alpha_0={}^4/_3\pi\,r^3$; это—объем одной молекулы, а $^4/_3\,\pi\,\alpha\,N_0=\Pi$—объем молекул в 1 моле.

Этот вывод справедлив, если считать молекулы проводящими шариками, как это делали Клаузиус и Мосотти. На самом деле, хотя это предположение неверно, величина П остается близкой к собственному объему одного моля молекул, если последние не имеют очень сложного строения и не обладают собственным дипольным моментом (см. дальше).

не только раздвиганием зарядов в электрическом поле, но что многие молекулы сами по себе, независимо от действия поля, представляют собой готовые диполи со смещенными зарядами. Это предположение вполне согласуется с современными данными о строении молекул.

Таким образом, молекула в большинстве случаев представляет собой готовый *жесткий* (постоянный) *диполь*, момент которого увеличивается, когда эта молекула помещается в электрическое поле. Действие последнего двойное. Во-первых, оно увеличивает поляризацию молекулы, раздвигая еще дальше заряды (*индуцирует диполь*). Во-вторых, оно стремится ориентировать диполи в направлении поля, чему противодействует беспорядочное тепловое движение молекул.

Математическая обработка этой теории дает для молярной поляризации вместо (68) следующее выражение:

$$\Pi = \frac{4}{3}\pi N_0\left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \qquad (71)$$

Первый член совпадает с (68)—это поляризация от индуцированных полем диполей, а второй член соответствует поляризации, ориентирующей диполи и противодействующей упомянутому беспорядочному тепловому движению; μ—момент жесткого диполя; $k = R/N_0$—постоянная Больцмана.

Таким образом, П равно собственному объему молекул $A = \frac{4}{3}\pi N_0\alpha_0$ плюс член $\frac{B}{T} = \frac{4}{9}\pi N_0^2 \frac{\mu^2}{RT}$, или

$$\Pi = A + \frac{B}{T} \qquad (72)$$

Подставляя в $B = \frac{4}{9}\pi N_0^2 \frac{\mu^2}{R}$ числовые значения, получаем

$$\mu = 0{,}0128\sqrt{B}\cdot 10^{-18} \text{ эл.-ст. ед.} \qquad (73)$$

Зависимость поляризации П от температуры хорошо передается формулой (72) Дебая. Из нее легко найти B и собственный момент μ жесткого диполя. Таким образом, измерения D при разных температурах дают возможность определять собственные дипольные моменты молекул.

Наличие собственных моментов нарушает простые зависимости (70) и (74) и дает сильное изменение П с температурой. Лишь при $\mu = 0$ остается справедливой зависимость (68) для П. В этом случае $D = n^2$, $\Pi = b/4$ и П от T не зависит (см. примеры в табл. 19 и 20).

154. Дипольные моменты и строение молекул. Молекулы обладают собственным дипольным моментом (образуют жесткие ди-

поли) тогда, когда центры их положительных и отрицательных зарядов смещены один относительно другого. Такое смещение характерно прежде всего для сильных электролитов, молекулы которых имеют типичный ионный характер с обособлением положительных и отрицательных ионов (§ 173). Значительным дипольным моментом обладают также многие органические молекулы, в которых электроны смещены в направлении электроотрицательных групп, входящих в такие молекулы. Однако смещение зарядов не всегда дает момент, так как при симметричных смещениях моменты могут компенсироваться.

Смещение зарядов не может превосходить молекулярные размеры порядка 10^{-8} *см*, а самые заряды имеют величины порядка 10^{-10} эл.-ст. ед. (элементарный заряд). Поэтому моменты имеют величины от нуля до нескольких $10^{-8} \cdot 10^{-10} = 10^{-18}$ эл.-ст. ед.*.

У симметрично построенных молекул (например, H_2, Cl_2, CH_4, C_2H_6, бензол, нафталин) момент отсутствует. Отсутствие момента у CO_2, CS_2 и др. подтверждает их линейное строение (O=C=O и т. д.), а наличие момента у H_2O показывает, что обе связи O—H образуют друг с другом угол. Все это находится в согласии со спектральными и термодинамическими данными.

Если в симметричной молекуле симметрия нарушена замещениями, то появляется момент, растущий с увеличением асимметрии, как видно из следующих примеров:

	бензол	Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl
$\mu \cdot 10^{18} =$	0	1,56	2,25	1,48	0

Симметричные бензол и *п*-дихлорбензол имеют момент, равный нулю. Наибольший момент имеет наименее симметричный *о*-дихлорбензол.

Величина момента зависит не только от положения, но и от рода замещающей группы, например:

	NO_2	NH_2	CH_3	OH	Br
$\mu \cdot 10^{18} =$	3,95	1,53	0,4	1,56	1,52

---

* Величину момента $\mu = 10^{-18}$ эл.-ст. ед. часто называют *единицей Дебая* и обозначают буквой *D*. Например, у воды момент $1,84 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. = $= 1,84$ *D*.

Симметричные транс-изомеры не имеют момента, но его имеют асимметричные цис-изомеры, например:

```
H   Cl        H   H
|   |         |   |
C = C         C = C
|   |         |   |
Cl  H         Cl  Cl
```

транс-дихлорэтилен $\mu = 0$ цис-дихлорэтилен $\mu = 1{,}89 \cdot 10^{-18}$

Ряд производных дифенила $X\langle\quad\rangle\!-\!\langle\quad\rangle X$ не имеют момента, когда векторы обоих моментов лежат на одной оси, но при $X = NH_2$, OCH_3 и др. появляется значительный момент, так как в этих случаях векторы образуют между собой углы. Аналогичные причины ведут к появлению значительного момента у ацетона CH_3COCH_3 и других алифатических кетонов.

Приближенно можно каждой связи приписать определенный момент, с которым она входит в соединения. Например, связь С—ОН вносит в спирты и фенолы момент $1{,}6—1{,}75 \cdot 10^{-18}$. Если каждый из таких моментов отдельных

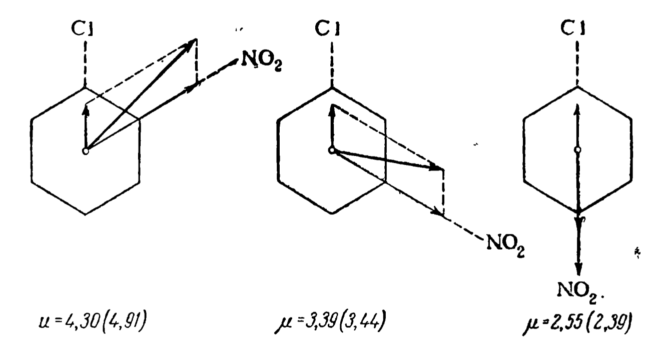


Рис. 75. Векторное сложение диполей у изомеров хлорнитробензола.

связей изобразить направленным вектором (условно в сторону отрицательных зарядов), то геометрическая сумма таких векторов, составленная по правилу параллелограма сил с соблюдением углов, приблизительно равна результирующему моменту всей молекулы.

Например, у трех дихлорбензолов, где момент С—Cl равен $a = 1{,}56 \cdot 10^{-18}$ и угол между С—Cl-связями равен 60°, 120° и 180°, моменты орто-, мета- и пара-изомеров должны быть равны соответственно $a\sqrt{3} = 2{,}7 \cdot 10^{-18}$, $a = 1{,}56 \cdot 10^{-18}$ и $a - a = 0$, что близко к опытным величинам (см. выше). Последние несколько меньше из-за взаимного отталкивания соседних, частично ионизованных атомов Cl, что увеличивает угол, а также по другим причинам, нарушающим аддитивность моментов.

Рис. 75 поясняет сложение моментов у трех изомеров хлорнитробензола, где согласно приведенным выше данным моменты связей С—Cl и С—NO_2 равны $1{,}56 \cdot 10^{-18}$ и $3{,}95 \cdot 10^{-18}$. На рисунке указаны величины моментов,

найденные из опыта, и в скобках—вычисленные путем простого геометрического построения или тригонометрического расчета. В ряде случаев векторы моментов не лежат в одной плоскости, что надо принимать во внимание при расчете. Например, у нитроанилина вектор момента группы NH_2 образует угол с плоскостью чертежа. В этом примере надо также принимать во внимание, что моменты связей C^-NO_2 и C^-NH_2 противоположно направлены, т. е. имеют разные знаки*.

Отклонение моментов от аддитивности зависит не только от электростатических притяжений или отталкиваний между составными частями молекулы, но и от квантово-механического резонанса между разными электронными конфигурациями, о чем будет речь в § 179.

В жидкостях и растворах большие моменты молекул, наряду с другими причинами, могут приводить к их ассоциации. Последняя может как увеличивать момент (рис. 76, *I*), так и уменьшать его (рис. 76, *II*). Эти явления обнаруживаются по изменению молярной поляризации П с разбавлением раствора исследуемого вещества в недипольном растворителе.

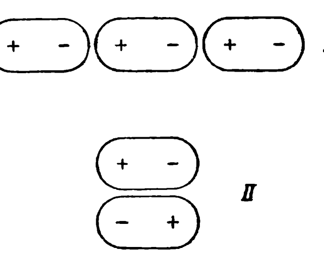


Рис. 76. Ассоциация диполей.

155. Показатель преломления.

Электромагнитная теория света приводит к очень простому соотношению между диэлектрической постоянной D и показателем преломления n прозрачного диэлектрика

$$D = n^2 \quad (74)$$

Это соотношение, строго говоря, точно лишь для бесконечно длинных волн ($\lambda = \infty$). Однако при отсутствии аномальной дисперсии** оно справедливо также и для длин волн обычного спектра. В табл. 20 дана проверка уравнения (74) для ряда газов. Для

Таблица 20

Диэлектрические постоянные и показатели преломления газов ($P = 1$ *ат*; $t = 20°C$; желтая линия натрия)

Газы	D	n^2
H_2	1,00026	1,00028
N_2	1,00061	1,00059
O_2	1,00055	1,00064
CH_4	1,00094	1,00088
C_2H_6	1,00131	1,00151

* Разные знаки моментов объясняются тем, что электроны смещены в направлениях $C \rightarrow NO_2$ и $NH_2 \rightarrow C$. В случае одной лишь полярной связи в молекуле (например у C_6H_5Cl) знаки вектора неразличимы, так как измерения дают лишь степень, но не направление ориентировки диполей.

** Дисперсией в пределах от λ_1 до λ_2 называется величина $n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}$. Если эта разность в некоторой области спектра ненормально велика или имеет положительную величину при $\lambda_1 > \lambda_2$, то эта область называется *областью анамольной дисперсии*.

молекул, имеющих собственный дипольный момент μ, соотношение (74) перестает быть справедливым.

Ярким примером может служить вода ($D=81$, $n^2=1,70$), диэлектрическая постоянная которой сильно изменяется с температурой из-за большого собственного дипольного момента ($\mu=1,84\cdot10^{-18}$).

156. Молярная рефракция. Подставляя (74) в (69), получаем

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}=R \qquad (75)$$

величину, называемую *молярной рефракцией*. В простейшем случае отсутствия собственных диполей ($\mu=0$) имеем

$$\Pi=R$$

т. е. R равна молярной поляризации. При наличии собственных диполей можно согласно Дебаю для волн большой длины (R несколько меняется с длиной волны, при которой измеряется n) положить R равным индуцированной поляризации. Тогда

$$\Pi=R+\frac{4}{3}\pi N_0\frac{\mu^2}{3kT}=R+\frac{B}{T} \qquad (76)$$

Это соотношение основано на том, что быстрые световые колебания не успевают раскачивать тяжелые диполи; поэтому жесткие диполи не влияют на рефракцию. Наоборот, значительно более медленные колебания электрических полей, применяемых при измерении диэлектрических постоянных, не только индуцируют диполи, но и ориентируют их, так что оба рода поляризации входят в величину Π.

Таким образом, молярная рефракция $R={}^4/_3\pi N_0\alpha_0$ пропорциональна поляризуемости α_0 и может служить мерой прочности связи электронной оболочки молекулы с ее атомными ядрами.

Уравнение (76) позволяет найти дипольный момент из измерений диэлектрической постоянной и показателя преломления.

Приведем пример определения обоими описанными способами собственного момента μ для газообразного аммиака при $T=292,2$. Измерения D при разных температурах дают согласно (72) $A=5,45$ *см*³ и $B=15\,250$ *см*³. Это дает согласно (73) $\mu=0,0128\sqrt{15250}\cdot10^{-18}=1,58\cdot10^{-18}$ эл.-ст. ед. и согласно (72)

$$\Pi=5,45+\frac{15\,250}{292,2}=57,6\text{ см}^3$$

С другой стороны, для $T=273$ $n=0,000379$, что при помощи (75) дает

$$R=\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}=\frac{(1,000379)^2-1}{(1,000379)^2+2}\cdot22,4\cdot10^3=5,7\text{ см}^3$$

Подставляя это в (76), получаем $\Pi - R = 57{,}6 - 5{,}7 = 51{,}9$, т. е. $B = 51{,}9 \cdot T = 51{,}9 \cdot 292{,}2$ и $\mu = 0{,}0128 \sqrt{51{,}9 \cdot 292{,}2} \cdot 10^{-18} = 1{,}57 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед. в полном согласии с числом, найденным первым методом*.

157. Аддитивность рефракции. Молярная рефракция R очень мало изменяется с температурой и с агрегатным состоянием. Примером могут служить точно известные данные для воды и водяного пара в свете желтой D-линии натрия:

	0°	20°	100°	100°
R_D . . .	3,715	3,715	3,716	3,729
	жидкая вода			пар

Рефракция соединения довольно точно равна сумме рефракций входящих в него атомов (или ионов) и рефракций двойных, тройных и других связей. Некоторые данные для света синей линии водорода ($R_{H\gamma}$, $\lambda = 4341$ Å) и желтой линии натрия (R_D, $\lambda = 5890/96$ Å) приведены в табл. 21. Там же приведены значения дисперсии $R_{H\gamma} - R_D$, которые также обнаруживают аддитивность.

Таблица 21

Атомные рефракции

	R_{H_γ}	R	$R_{H_\gamma} - R_D$		R_{H_γ}	R_D	$R_{H_\gamma} - R_D$
C	2,466	2,418	0,048	N (первичные амины) . .	2,398	2,322	0,076
H .	1,122	1,110	0,012	N (вторичные амины) . .	2,603	2,499	0,104
O (карбонил)	2,267	2,221	0,046	N (третичные амины) .	3,000	2,840	0,160
O (эфиры) . .	1,662	1,643	0,019	S (меркаптаны)	7,98	7,69	0,29
O (гидроксил)	1,541	1,525	0,016	CN	—	5,459	—
Cl	6,101	5,967	0,143	C=C (двойная связь) . .	1,893	1,733	0,160
Br	9,152	8,865	0,287	C≡C (тройная связь) . . .	2,538	2,398	0,140
J . . .	14,521	13,900	0,621				

Аддитивность рефракции была использована в ряде работ для выяснения строения органических молекул. Небольшие отклонения от нее удалось связать с присутствием сопряженных связей, циклическим строением и другими причинами.

Аддитивность рефракции нарушается в сильных электролитах (с ионной кристаллической решеткой) как в твердом виде, так и в растворах, что зависит от изменения поляризуемости под влиянием электрических полей (см. ниже).

* Разницей между n для $\lambda = \infty$ и для D-линии Na, а также для 273° и 292,2° можно в данном случае пренебрегать.

Рассмотрим два примера аддитивности рефракций. Для этилового спирта вычисляется

$$R_D=2(C)+6(H)+(O)=2\cdot 2,418+6\cdot 1,110+1,525=13,02$$

(опыт дает 12,90). Для бензола по формуле Кекуле

$$R_D=6(C)+6(H)+3(\text{двойные связи})=6\cdot 2,418+6\cdot 1,110+3\cdot 1,733=26,37$$

Опыт дает в согласии с этим 26,15. О достоверности формулы Кекуле см. § 179.

158. Деформация электронных оболочек. Молекулярные рефракции твердых сильных электролитов значительно отличаются от суммы рефракций входящих в них ионов. Ф а я н с (1923) объяснил это тем, что электронные оболочки ионов деформируются электрическими полями соседних ионов, что ведет к изменению поляризуемости (деформируемости) α_0 иона и согласно (68) к изменению пропорциональной ей рефракции R иона.

Катионы своими положительными полями укрепляют электронные оболочки соседних анионов, т. е. увеличивают прочность связи их электронов с ядром. Это равносильно уменьшению поляризуемости α_0 и рефракции R аниона, тем более сильному, чем менее прочна электронная оболочка аниона и чем более сильно электрическое поле катиона. Поэтому уменьшение R аниона растет с уменьшением размера катиона, увеличением его заряда и увеличением размера аниона. Анионы своими отрицательными полями, наоборот, разрыхляют электронные оболочки соседних катионов, т. е. увеличивают их поляризуемость α_0 и рефракцию R. Увеличение R растет с увеличением размера катиона, растет с зарядом аниона и падает с увеличением размера последнего. Мерой обеих деформаций может служить разность $\Delta R=R_1-R_2$ суммы рефракций R_1 свободных недеформированных ионов и рефракции R_2 соединения. Так как анионы сильнее подвержены деформации, чем катионы, то большей частью уменьшение R аниона преобладает над увеличением R катиона и $\Delta R>0$. Например, у LiJ и NaBr $\Delta R=+3,46$ и $+1,61$ (малые прочные катионы и большие легко деформируемые анионы), а у CsF и RbF $\Delta R=-0,77$ и $-0,66$ (малые прочные анионы и большие легко деформируемые катионы). В жидких галоидоводородах, где анион сильно деформирован ионом водорода (протоном), ΔR растет с увеличением размера аниона от $+0,6$ для HF до $+5,5$ для HJ.

Примерно те же соотношения наблюдаются в растворах сильных электролитов, где, однако, добавляется новый эффект поляризации молекул гидратирующей воды ионами и, в меньшей степени,—поляризации ионов диполями воды. Ярким примером может служить синяя окраска растворов Cu^{II}-солей, характерная для аквокомплекса $[Cu(H_2O)_4]^{++}$, так как твердые безводные соли Cu^{II} окраски не имеют. Согласно Ф а я н с у эта синяя окраска объясняется тем, что Cu^{++} сильно разрыхляет электронную оболочку молекул H_2O, входящих в комплекс. Это ослабляет связь электронов с ядром и уменьшает величину квантов, необходимых для их возбуждения. Иначе говоря, спектр поглощения воды перемещается из ультрафиолетовой в видимую область. Аналогичными причинами объясняется характерная для растворов солей двухвалентного никеля зеленая окраска, зависящая от деформации молекул воды в аквокомплексе $[Ni(H_2O)_6]^{++}$.

Перемещение поглощения в сторону длинных волн («углубление окраски») с увеличением деформируемости аниона, растущей с его величиной, обнаруживается в следующем сопоставлении окраски твердых солей:

NiF_2	$NiCl_2$	$NiBr_2$	NiJ_2
желтоватый	желто-бурый	коричневый	черный

159. Рефрактометрия и интерферометрия. Для точного измерения показателей преломления служат рефрактометры разнообразных конструкций, опи-

сание которых можно найти в курсах физики и в физико-химических практикумах. Для жидкостей наиболее распространены приборы Аббе и Пульфриха, основанные на измерении угла полного внутреннего отражения, связанного с показателем преломления. Рефрактометр Аббе более прост, но не очень точен (до 10^{-4} ед. показателя преломления). Примерно в 10 раз точнее рефрактометр Пульфриха.

Оба прибора и их разновидности нашли широкое применение в аналитической практике, так как изменения химического состава сильно влияют на показатели преломления. Ими пользуются для быстрого и точного анализа сахарных растворов, нефтяных погонов, жиров и т. д.

Для точного (до $10^{-5}-10^{-6}$ ед.) измерения показателей преломления небольших количеств жидкостей И. В. Обреимов (1945) предложил новый метод, основанный на френелевской диффракции.

Для газов и очень разбавленных растворов, где изменения показателей преломления с составом очень невелики, пользуются интерферометрами, в которых с огромной точностью измеряется разность хода двух интерферирующих лучей, один из которых проходит через половину камеры, наполненную эталонным газом или растворителем, а другой—через другую половину, наполненную анализируемым газом или раствором.

Общеупотребительный интерферометр системы Габера-Леве позволяет измерять разности показателей преломления растворов с точностью до $5 \cdot 10^{-8}$ и газов—до $5 \cdot 10^{-9}$ ед. показателя преломления, что соответствует 0,01—0,001% в составе. Метод интерферометрии дает возможность решать аналитические задачи, с трудом доступные для других способов, и при этом очень быстро. Примерами могут служить: анализ воздуха, рудничного газа, питьевой воды, изучение газопроницаемости тканей и др.

Рефрактометр и интерферометр непосредственно дают состав лишь в случае двухкомпонентных систем; однако эти методы можно распространить и на многокомпонентные системы, комбинируя измерения показателей преломления с измерением других физических констант, например плотностей, или последовательно удаляя составные части из многокомпонентной смеси*.

Б. Молекулярные спектры

160. Строение молекулярных спектров. *Линейчатые спектры* атомов состоят из отдельных линий. Каждая из них, согласно теории Бора (§ 65), образована квантами света, излучаемыми при переходе электронов с одних энергетических уровней на другие. Существование близких друг к другу подуровней служит причиной тонкой структуры линий.

Молекулы имеют значительно более сложное строение, так как их энергетические уровни определяются не только состоянием электронов, но также и колебаниями атомных ядер внутри молекулы и вращением всей молекулы. Таким образом, энергию молекулы можно представить в виде суммы

$$E = E_{\text{эл.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{вр.}} \qquad (77)$$

* Подробнее о применении рефрактометрии и интерферометрии к анализам см.: А. Эйкен, Физико-химический анализ в производстве, 1936; там же ряд других физических методов; А. И. Бродский, Применение интерферометра в промышленном анализе, Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии **1**, 115 (1939).

энергий электронов, внутримолекулярных колебаний и вращения самой молекулы вокруг своей оси. Согласно квантовым представлениям, справедливым для всех периодических движений, не только энергия электронов $E_{эл.}$, но и оба остальные слагаемые могут принимать лишь ряд дискретных значений (квантуются). Поэтому энергетические уровни E не могут иметь произвольные величины, а образуют дискретный ряд. Число таких уровней и подуровней у молекул, однако, гораздо больше, чем у атомов. Переходы между ними дают, в согласии с условием частот Бора,

$$h\nu = E'' - E'$$

большое количество разнообразных частот. Поэтому в спектрах молекул имеется много линий, группирующихся в полосы и системы полос. Такие *полосатые спектры* как в испускании, так и в поглощении характерны для молекул.

Если энергетические уровни электронов и колебаний остаются постоянными, а изменяется лишь вращательный уровень $E_{вр.}$, то возникают линии *ротационного спектра* с частотами

$$\nu_{вр.} = \frac{E''_{вр.} - E'_{вр.}}{h} \tag{77a}$$

Они лежат в далекой инфракрасной области ($\lambda > 30\,\mu$ или $3 \cdot 10^5$ Å), так как величины $E_{вр.}$ и их разности малы.

Если изменяются колебательные уровни, то возникают колебательные частоты

$$\nu_{кол.} = \frac{E''_{кол.} - E'_{кол.}}{h} \tag{77b}$$

Такие изменения, однако, связаны с одновременным изменением также и вращательных уровней. Поэтому в действительности возникают *колебательно-ротационные спектры* с частотами $\nu = \nu_{кол.} + \nu_{вр.}$, лежащие в более близкой инфракрасной области ($\lambda = 50$—$1\,\mu$), так как величины $E_{кол}$ примерно в 100 раз больше величин $E_{вр}$. В таких спектрах каждая линия частоты $\nu_{кол.}$ расщепляется на линии тонкой структуры с частотами $\nu_{кол.} + \nu_{вр.}$, образуя полосу. Группа таких полос образует колебательно-ротационный спектр. В каждой полосе линии сбегаются к одному из ее краев, образуя кант полосы, обращенный в одних случаях к длинноволновой, а в других—к коротковолновой части спектра.

Если, как и в атомах, изменяются электронные уровни, то возникают частоты

$$\nu_{эл.} = \frac{E''_{эл.} - E'_{эл.}}{h} \tag{77c}$$

Вместе с электронными уровнями изменяются также колебательные и вращательные уровни и возникают полные полосатые спектры с частотами

$$\nu = \nu_{эл.} + \nu_{кол.} + \nu_{вр.} \tag{77d}$$

В них на каждую частоту $\nu_{эл}$. электронных переходов налагается колебательно-ротационная структура $\nu_{кол.}+\nu_{вр.}$, так что полосатые спектры можно рассматривать как ряд колебательно-ротационных спектров, смещенных в видимую и ультрафиолетовую области, так как величины $E_{эл.}$ примерно в 10 раз больше величин $E_{кол.}$ Сложность строения этих спектров, образованных из групп полос, усугубляется тем, что электронные уровни имеют ряд подуровней, каждый из которых дает другие частоты $\nu_{эл.}$, и еще тем, что три слагаемые энергии взаимодействуют друг с другом. Например, при изменении колебательного уровня изменяется среднее расстояние между ядрами, а это влечет за собой изменение момента инерции молекулы, искажающее вращательные уровни. Выше для простоты такие взаимодействия не принимались во внимание.

Не все возможные переходы от одних уровней к другим наблюдаются в действительности. Как и в атомных спектрах (§ 71), некоторые из них имеют крайне малую вероятность и соответствующие частоты выпадают из спектров.

В спектральных приборах с малой разрешающей силой полосы кажутся сплошными и их линейчатое строение обнаруживается лишь в более мощных приборах. Однако в жидкостях, растворах и твердых телах непериодические тепловые движения и взаимодействие молекул искажают дискретность уровней и линии действительно расплываются в сплошные полосы. Такое строение имеют *спектры поглощения* всех тел, кроме газов*, но и в спектрах последних часто имеются участки сплошного поглощения (§ 168).

Вследствие сложности молекулярных спектров детальная расшифровка их с расчленением на отдельные составляющие удалась до сих пор лишь для простых молекул, главным образом бинарных (с двумя ядрами).

161. Ротационные (вращательные) спектры.** Измерение ротационных спектров связано с большими экспериментальными трудностями и чаще всего заменяется изучением вращательной структуры колебательно-ротационных или полных полосатых спектров.

---

* В спектрах кристаллов с молекулярными решетками (например бензол) при очень низких температурах, когда размывание энергетических уровней энергией тепловых движений молекул перестает играть существенную роль, спектры имеют, как и в газах, дискретное строение (И. В. Обреимов и де-Гааз, 1926; А. Ф. Прихотько, 1939, и др.). Такие спектры сходны со спектрами этих же веществ в газообразном состоянии. Однако они проще, так как в них отсутствует ротационная структура. Дискретное строение имеют также спектры кристаллов солей редкоземельных элементов (с ионной решеткой) и их растворов, так как у таких ионов замкнутая электронная оболочка защищает энергетические уровни валентных электронов от их искажения электрическими полями соседних ионов или диполей растворителя.

** К этому и следующему параграфу см. К. Шефер и Ф. Матосси, Инфракрасные спектры, 1935.

Чисто ротационные, равно как и колебательно-ротационные спектры, не испускаются молекулами с одинаковыми ядрами, например H_2, N_2, Cl_2.

Теория Бора дает для энергии вращения бинарной молекулы

$$E_{вр.} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J^2 \qquad (a)$$

где I—момент инерции и J—вращательное квантовое (целое) число ($J=1, 2, 3,...$), определяющее высоту вращательного уровня.

Формула (a) получается следующим простым путем. Если угловая скорость вращения равна s, то согласно известным из механики соотношениям энергия вращения $E_{вр.} = {}^1/_2 Is^2$ и момент количества движения $p=Is$. Согласно первому постулату Бора (§ 62) этот момент равен целому числу J в единицах $h/2\pi$ или $p=Jh/2\pi$. Исключая из этих выражений p и s, находим (a).

Квантовая механика приводит к несколько иному выражению:

$$E_{вр.} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \qquad (77e)$$

где целое число J^2 заменяется тоже целым числом $J(J+1)$.

Для вращательной частоты (77a) дает

$$\nu_{вр.} = \frac{1}{h}(E''_{вр.} - E'_{вр.}) = \frac{h}{8\pi^2 I}[J''(J''+1) - J'(J'+1)]$$

Согласно правилу запрета возможен лишь переход на соседний уровень с изменением J на ± 1. Поэтому в спектре испускания $J''=J'+1$ и

$$\nu_{вр.} = \frac{h}{4\pi^2 I}(J'+1) \qquad (b)$$

т. е. линии ротационного спектра расположены на равных интервалах частот. В колебательно-ротационных и полных полосатых спектрах это равенство нарушается вследствие упомянутого изменения момента инерции при изменении колебательных уровней.

Формула (a) давала бы, как легко показать, множитель $J'+{}^1/_2$ вместо $J'+1$.

И здесь, как и во всех других случаях, опыт подтвердил квантово-механическое истолкование.

Большое значение ротационных спектров или ротационной структуры полосатых спектров заключается в том, что из них могут быть точно найдены моменты инерции и междуядерные расстояния.

Рассмотрим для примера HCl, для которого при $J=6$ длина волны $\lambda=68{,}95 \cdot 10^{-4}$ *см* или частота $\nu=c/\lambda=4{,}348 \cdot 10^{12}$ сек.$^{-1}$ ($c=2{,}998 \cdot 10^{10}$ *см/сек*—скорость света).

Согласно (b) момент инерции

$$I=\frac{h\,(J+1)}{4\pi^2\nu}=\frac{6,624\cdot 10^{-27}\,(6+1)}{4\,(3,142)^2\cdot 4,348\cdot 10^{12}}=2,7\cdot 10^{-40}\ г\cdot см^2$$

Для момента инерции механика дает

$$I=\frac{m_1\cdot m_2}{m_1+m_2}\,d^2=\mu\, d^2 \qquad (c)$$

где m_1 и m_2—массы обоих ядер (атомные веса, деленные на постоянную Авогадро $N_0=6{,}023\cdot 10^{23}$), d—расстояние между ними и μ—приведенная масса. Подставив в (c) величину I, а также $m_1=1{,}008/N_0$ и $m_2=35{,}46/N_0$, находим $d=1{,}30\cdot 10^{-8}$ *см*$=1{,}30$ Å.

Молекулы, имеющие больше двух ядер, обладают тремя моментами инерции вокруг трех координатных осей. При осевой симметрии (например линейные молекулы CS_2, CO_2) два момента совпадают, а при пространственной симметрии (например CH_4, C_6H_6) совпадают все три момента.

162. Колебательно-ротационные и полосатые спектры. Инфракрасные колебательно-ротационные спектры лежат в области, более доступной измерениям, чем чисто ротационные. Их можно изучать с помощью чувствительных термометров сопротивления или термоэлементов, а ту их часть, которая ближе к видимой области,—даже с помощью фотоэлементов или фотографической пластинки с сенсибилизованной к инфракрасным лучам эмульсией.

Как указывалось выше, из ротационной структуры этих спектров могут быть найдены моменты инерции и междуатомные расстояния в молекулах, а из колебательной структуры—собственные частоты ω колебаний ядер. Эти данные вместе с рентгенографическим и электронографическим анализом (§ 131), дипольными моментами (§ 154) и другими данными дают подробные и достоверные сведения о строении и форме молекул. Они же лежат в основе точных расчетов теплоемкостей, химических констант и других термодинамических функций (§ 322) соединений. Инфракрасные спектры поглощения получили применение также для аналитических целей.

Еще гораздо большее значение имеют видимые и ультрафиолетовые полосатые спектры, в которых ротационная и колебательная структуры смещены в ту спектральную область, где можно применять обычные очень точные спектральные методы. К этому надо добавить, что наложение электронного возбуждения ведет к появлению некоторых новых частот, отвечающих переходам, запрещенным для колебательно-ротационных инфракрасных спектров. Например, двухатомные молекулы с одинаковыми ядрами (H_2, N_2, Cl_2 и др.) вовсе не дают колебательно-ротационных спектров, но структура последних появляется в полосатых спектрах при наложении электронных переходов. Наиболее простым способом изучения собственных частот явля-

ются спектры комбинационного рассеяния (§ 166), где также появляются некоторые частоты, неактивные в инфракрасной области, но зато отсутствуют некоторые имеющиеся в ней частоты.

Полосатые спектры позволяют обнаруживать существование и измерять концентрацию многих неустойчивых молекул и свободных радикалов, не обнаруживаемых химическими методами, например OH, NH, Na_2, NaH, $(NO)_2$, CH, $(O_2)_2$, KrHg и т. д. С помощью полосатых спектров были открыты изотопы некоторых элементов и найдены их пропорции (§ 14 и 165). На поглощении света в области полос основаны получившие большое распространение абсорбционные методы анализа (§ 169). Этому же поглощению, если оно происходит в видимой области, тела обязаны своей окраской.

Наконец, важной областью применения полосатых спектров является определение с их помощью энергии диссоциации молекул.

Для энергетических уровней гармонических колебаний квантовая механика дает

$$E_{\text{кол.}}=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

где $v=0, 1, 2, 3,\ldots$ — колебательное квантовое число и ω — частота. Колебания атомных ядер значительно отличаются от гармонических, и для них надо брать выражение

$$E_{\text{кол.}}=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\hbar\omega x \qquad (78)$$

где второй член с коэфициентом ангармоничности x выражает поправку на отклонение колебаний от гармонических.

Низшему квантовому числу $v=0$ отвечает *нулевая энергия* $E^0_{\text{кол.}}=\frac{1}{2}\hbar\omega$ для гармонических колебаний или

$$E^0_{\text{кол.}}=\frac{1}{2}\hbar\omega\left(1-\frac{x}{2}\right)$$

для ангармонических, остающаяся и в невозбужденной молекуле также при $T=0$.

Одновременно с изменением колебательного уровня (изменение квантового числа v) изменяется также вращательный уровень, т. е. квантовое число J, на ± 1 (§ 161).

При $J''=J'+1$ в спектре молекулы образуется R-ветвь (положительная), а при $J''=J'-1$ образуется P-ветвь (отрицательная). У несимметричных молекул возможны также колебательные переходы с неизменным J, дающие Q-ветвь (нулевую). Все три ветви сбегаются к общей нулевой точке и образуют недалеко от нее упомянутый резкий кант полосы.

Для изучения колебательной структуры спектров достаточно рассматривать эти канты полос. В простейших случаях они также сбегаются к общей границе, после которой начинается область сплошного спектра. Схематически это показано на рис. 77 (поглощение паров иода), где кант каждой колебательной полосы (с данным квантовым числом v) изображен вертикальной линией. Согласно (78)

$$dE_{\text{кол.}}=\left[\hbar\omega-2\hbar\omega x\left(v+\frac{1}{2}\right)\right]dv$$

и согласно (32)

$$dE_{\text{кол.}} = h \cdot d\nu_{\text{кол.}}$$

откуда*

$$\frac{d\nu_{\text{кол.}}}{dv} = \omega - 2\omega x\left(v + \frac{1}{2}\right)$$

Из этого выражения видно, что действительно интервал между соседними колебательными частотами $d\nu_{\text{кол.}}$ уменьшается с ростом квантового числа v. Границе кантов, очевидно, отвечает то $v_{\max}$, дальнейшее увеличение которого не увеличивало бы $\nu_{\text{кол.}}$ Оно, таким образом, находится из условия $\frac{b\nu_{\text{кол.}}}{dv} = 0$, откуда

$$v_{\max} = \frac{1}{2x} - \frac{1}{2}$$

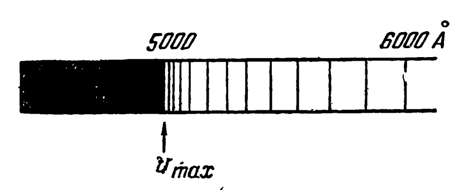


Рис. 77. Схема молекулярного спектра паров иода.

Подставляя это в (78), находим для границы кантов энергию

$$E^{\max}_{\text{кол.}} = D = \frac{h\omega}{2x} - \frac{h\omega x}{4x^2} = \frac{h\omega}{4x} \tag{79}$$

163. Потенциальная кривая. Изучению поведения и свойств молекул значительно помогает рассмотрение кривых их потенциальной энергии. Такие кривые уже были применены в § 54 для атомного ядра. На рис. 78 изображены кривые изменения потенциалов $U(r)$ сил притяжения (I) и сил отталкивания (II) между обоими ядрами в зависимости от разделяющего их расстояния r. Первые убывают с расстоянием медленнее, чем вторые, и результирующая потенциальная кривая имеет поэтому характерную форму: она образует потенциальную яму; левая ветвь ее уходит в бесконечность, а правая стремится к горизонтальной асимптоте при $r \to \infty$. Примем эту асимптоту за ось абсцисс, в. е. будем считать $U(r) = 0$ при $r = \infty$: потенциал взаимодействия обоих бесконечно удаленных друг от друга атомов равен нулю.

При таком нормировании отрицательные ординаты равны энергии, необходимой для раздвигания атомных ядер от расстояния r между ними до бесконечности, и потенциальная кривая совпадает с кривой потенциальной энергии взаимодействия атомов. Наибольшую величину D эта энергия имеет при расстоянии r_0, соответствующем минимуму потенциальной кривой. Очевидно, что эта точка соответствует наиболее устойчивой конфигурации атомов, т. е. нормальной невозбужденной молекуле, и r_0—это расстояние между ядрами в последней. При уменьшении этого расстояния возникают силы отталкивания (сила $-F = \frac{\partial U}{\partial r} < 0$), а при его увеличении—силы притяжения ($-F > 0$).

Если атомы выведены из равновесного состояния, то они совершают колебания. Квантованные уровни колебательной энергии $E_{\text{кол.}}$ с разными колебательными квантовыми числами v изображены на рис. 78 горизонтальными

* Применение бесконечно малых dv и $d\nu$ есть лишь математический прием. В действительности же v и ν могут изменяться лишь дискретными конечными скачками.

прямыми, сбегающимися к общей границе при $v_{max} = {}^1/_2x - {}^1/_2$ (§ 162). Эти уровни заполняют потенциальную яму и не выходят за ее пределы, так как в местах пересечения с потенциальной кривой вся энергия колебаний превращается в потенциальную, а из элементарной теории колебаний известно, что этому соответствует максимальное удаление колеблющихся масс (в промежуточных положениях часть энергии колебаний, а на расстоянии r_0 вся она превращается в кинетическую). Таким образом, отрезки колебательных уровней внутри потенциальной ямы равны амплитудам колебаний. Амплитуда растет с квантовым числом v и достигает бесконечности для уровня, совпадающего с осью абсцисс. На этом уровне молекула распадается на свободные атомы, так как после удаления ядер на очень большое расстояние друг от друга перестают действовать силы, возвращающие их к положению равновесия. Поэтому граница колебательных уровней, отвечающая квантовому числу v_{max}, совпадает с осью абсцисс и энергия колебаний на этом уровне равна D.

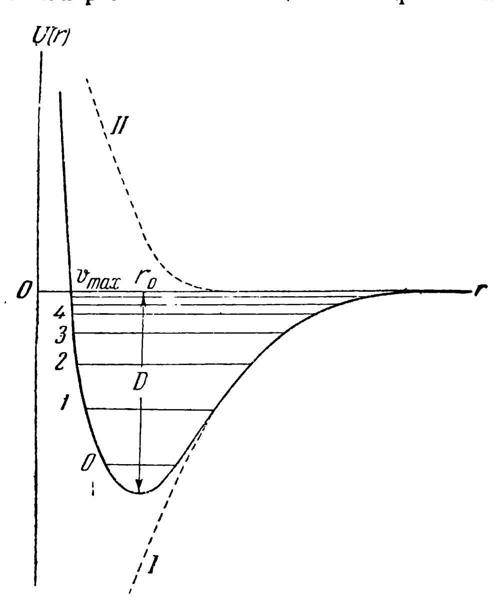


Рис. 78. Потенциальная кривая.

Для вычисления потенциальных кривых ковалентных молекул обычно применяют довольно точную формулу Морзе (1929):

$$U(r) = D\left(e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}\right)$$

где D—энергия диссоциации (глубина потенциальной ямы), r_0—междуядерное расстояние в нормальной молекуле и

$$a = \sqrt{\frac{8\pi^2\mu\omega x}{h}}$$

где ω—собственная частота, x—коэфициент ангармоничности и μ—приведенная масса молекулы ($\mu N_0 = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$, где M_1, M_2—атомные веса, N_0—постоянная Авогадро).

Величины D, ω, x и r_0 вычисляются из спектральных данных; в частности, для определения D может служить соотношение (79), а r_0 находится из моментов инерции (§ 161).

Если формулу Морзе подставить в уравнение (16) Шредингера, то решением последнего будет правильное выражение (78) для колебательных уровней. В спектральных таблицах обычно дают не ω и x, но $\bar{\omega} = \omega/c$ и $\overline{\omega x} = \omega x/c$ (c—скорость света), а также

$$\bar{D} = \frac{\bar{\omega}^2}{4(\overline{\omega x})} = \frac{D}{hc} \ см^{-1}$$

(1 *см*$^{-1}$ соответствует 1,986·10^{-16} *эрг*=1,240·10^{-4} eV или 2,859·10^{-3} *ккал/моль*).

Если бы колебания были гармоническими, то потенциальная кривая была бы равносторонней гиперболой с осью, совпадающей с ординатой r_0; обе ветви ее уходили бы в бесконечность, колебательные уровни отстояли бы на равных промежутках и $D=\infty$ в согласии с (79), дающим тем большее D, чем меньше коэфициент ангармоничности x.

164. Энергия диссоциации молекулы. Для нахождения энергии диссоциации D молекулы достаточно найти предельную частоту ν_{max} границы кантов колебательных полос, от которой начинается область сплошного спектра ($D=h\nu_{max}$). Последняя объясняется так же, как и для атомных спектров: после разрыва молекулы атомы уходят с некоторой скоростью; кинетическая энергия их поступательного движения прибавляется к энергии D и соответственно этому частота становится больше предельной частоты ν_{max}. Но поступательное движение не квантовано и его энергия может принимать любые величины, так что выше ν_{max} частоты могут быть произвольными, образуя непрерывный ряд частот сплошного спектра.

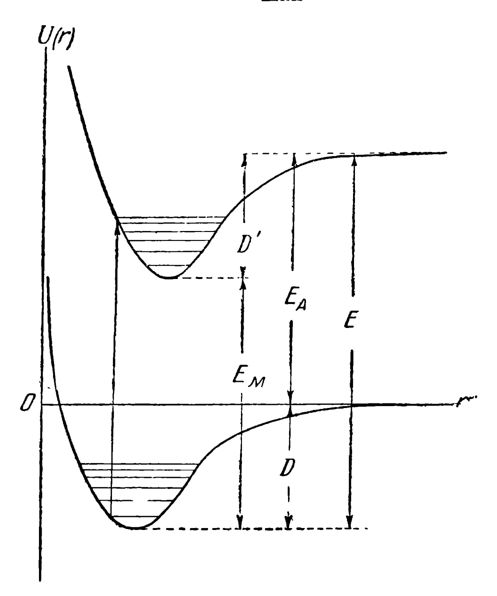


Рис. 79. Потенциальные кривые нормальной и возбужденной молекул.

Если, как это часто бывает, колебательную структуру не удается наблюдать до места границы кантов, то можно воспользоваться выражением (79), найдя ω и x из доступных наблюдению полос, или же найти границу путем экстраполяции. Применяются также и другие, кроме рассмотренных, способы спектрального определения D

Найденная одним из этих способов величина энергии диссоциации не есть еще истинная энергия D распада нормальной невозбужденной молекулы на нормальные невозбужденные атомы. При возбуждении колебаний одновременно возбуждаются и электронные уровни, так что квант $h\nu_{max}$ границы кантов отвечает энергии E перехода от нормальной невозбужденной молекулы ($v=0$) к молекуле, в которой не только колебания возбуждены до предельного уровня v_{max}, но и электроны находятся на более высоком (обычно втором) уровне.

Это изображено на рис. 79, где нижняя кривая отвечает молекуле с нормальным, а верхняя—с возбужденным электронным уровнем. Такая возбужденная молекула дает при распаде один или оба атома в возбужденном состоянии (возбуждение электронных уровней). Эти атомы уносят избыточную энергию возбуждения E_A, которая должна быть вычтена из $E=h\nu_{max}$ для получения энергии диссоциации D:

$$D=E-E_A$$

как ясно и из рисунка.

При применении (79) также получают не D, но несколько иную величину D' для возбужденной молекулы, и, как видно из рисунка

$$D = D' + E_M - E_A$$

Величина E_A находится из электронных уровней атомных спектров, а E_M — из электронной структуры молекулярного спектра.

Величины энергии диссоциации D для некоторых простых молекул приведены в табл. 22. Бо́льшая часть их найдена описанными выше спектральными методами и не всегда они достаточно точны для того, чтобы их можно было считать окончательными. Наиболее сомнительные данные взяты в скобки. Для тех случаев, где имеются современные точные спектральные данные, последним следует отдать предпочтение. Величины энергии диссоциации, найденные термохимическим путем, помечены в таблице звездочками. Некоторые молекулы с малыми величинами D настолько неустойчивы, что для них термохимические измерения невозможны и спектральные методы определения энергии диссоциации не могут быть заменены другими.

Таблица 22

Энергия диссоциации молекул

Вещество	D *ккал/моль*	Вещество	D *ккал/моль*	Вещество	D *ккал/моль*
H_2	102,6	Se_2	62	LiH	(57)
Li_2	26	Te_2	53	NaH	(51)
Na_2	17	Cl_2	57,0 *	KH	(44)
K_2	12	Br_2	45	NH	(97)
Rb_2	11	J_2	35	NaCl	98
Cs_2	10	HF	147 *	NaBr	88
Hg_2	1,6	HCl	102 *	NaJ	71
N_2	170 *	HBr	83 *	KCl	101
P_2	115	HJ	63 *	KBr	90
As_2	91	OH	(99)	KJ	76
Sb_2	(85)	SO	(119)	$H_2O = H + OH$	(118)
O_2	117*	CO	(211)		

При применении энергий диссоциации D в термодинамике или при сравнении их с термохимическими данными надо помнить, что D относятся к распаду молекулы на свободные атомы и к абсолютному нулю температуры, в то время как в термохимических таблицах приводят обычно теплоту диссоциации молекул на элементы, находящиеся в стандартном состоянии и для температуры в 25°C или 298,2°K. Температурная поправка не очень велика; она вычисляется из уравнения (101) и, например, для одноатомного газа с постоянной теплоемкостью $C_p = {}^5/_2 R = 4{,}97$ (§ 201) она равна 1,48 *ккал/моль*, а для двухатомных—около 2 *ккал/моль* при D в несколько десятков *ккал/моль*.

В качестве примера перехода от энергий диссоциации к стандартным теплотам образования (§ 216) рассмотрим хлористый водород. Табл. 22 дает $Cl_2 = 2Cl - 57{,}0$; $H_2 = 2H - 102{,}6$ и $2H + 2Cl = 2HCl + 204$. Сложение этих уравнений дает для реакции $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ величину 44,4 *ккал/моль* для теплоты образования двух молей HCl из одного моля молекулярного водорода и одного моля такого же хлора или 22,2 *ккал/моль* на один моль HCl при абсолютном нуле температуры. Эта величина мало изменяется при переходе к 298,2°K, так как теплоемкости всех трех газов почти одинаковы и поправки на них взаимно компенсируются (стандартная термохимическая таблица на стр. 482 дает 22,03 *ккал/моль*).

165. Изотопные сдвиги. Изменение массы ядра при замене в молекуле одного изотопа другим ведет к изменению момента инерции (§ 161) и собственной частоты ω (§ 33). При этом колебательно-ротационная структура молекулярного спектра смещается на расстояния, зависящие от отношения масс изотопов.

В смеси изотопов их спектры накладываются один на другой с соотношением интенсивностей, соответствующим изотопному составу. Как указывалось в § 14, изучение молекулярных спектров привело к открытию тяжелых изотопов углерода, азота и кислорода и к определению их относительного содержания. Содержание этих изотопов было слишком мало для того, чтобы их тогда можно было обнаруживать масс-спектрографическим методом, менее чувствительным, чем спектральный. Из изотопных сдвигов были с большой точностью вычислены атомные веса изотопов.

В § 14 было указано на применение для тех же целей значительно меньших смещений линий в атомных спектрах.

§ 166. Комбинационное рассеяние. Свет, рассеянный освещаемой средой, имеет тот же спектральный состав, что и падающий свет. Теория этого обыкновенного, «классического» рассеяния света была разработана Р е л е е м (1871). Важнейший результат ее тот, что интенсивность рассеянного света растет пропорционально четвертой степени частоты. Поэтому в рассеянном свете коротковолновые части спектра более интенсивны, чем длинноволновые. Этим, например, объясняется синий цвет неба, появляющийся в результате такого коротковолнового смещения яркости в спектре рассеяния солнечного света.

В 1928 г. одновременно Г. С. Л а н д с б е р г и Л. И. М а н д е л ь ш т а м в СССР и Р а м а н в Индии открыли новое замечательное явление, получившее название *комбинационного рассеяния* или *эффекта Рамана*. Заключается оно в том, что в спектре рассеяния наряду с частотами падающего света присутствуют мало интенсивные новые частоты, характерные для рассеивающей среды. Элементарная теория этого явления заключается в следующем. Пусть среда освещается монохроматическим светом с квантами $h\nu_0$. Эти кванты поглощаются молекулами среды или, точнее говоря, расходуются на раскачивание их электронов, вследствие чего молекулы сами становятся источником рассеянного света той же частоты ν_0 (классическое рассеяние). Однако часть энергии падающего кванта $h\nu_0$ может расходоваться и на возбуждение колебаний частоты ω (собственные колебания) внутри молекулы и тогда в рассеянии появляется квант меньшей величины: $h\nu_0 - h\omega$. Если квант $h\nu_0$ поглощается молекулой, в которой колебательный уровень уже был возбужден, то энергия этого возбуждения может добавляться к энергии кванта падающего света и вследствие этого молекула излучает также кванты $h\nu_0 + h\omega$.

В результате этого явления в спектре рассеяния наряду с основными линиями частоты ν_0 появляются симметрично расположенные по обеим их сторонам линии комбинационного рассеяния с частотами $\nu_0 \pm \omega$, расстояния от которых до основной линии

(в масштабе частот) постоянны для всех ν_0 и равны собственным частотам ω (рис. 80). Вероятность комбинационного рассеяния мала и поэтому линии комбинационного рассеяния в сотни раз менее интенсивны, чем основные. Они обнаруживаются лишь при интенсивном освещении, достаточно длительной экспозиции и достаточно большой концентрации рассеивающего вещества. Особенно мала интенсивность линий $\nu_0+\omega$, расположенных в коротковолновую сторону от основной, так как число возбужденных молекул, от которых они излучаются, гораздо меньше числа невозбужденных, излучающих частоты ν_0 и $\nu_0-\omega$.

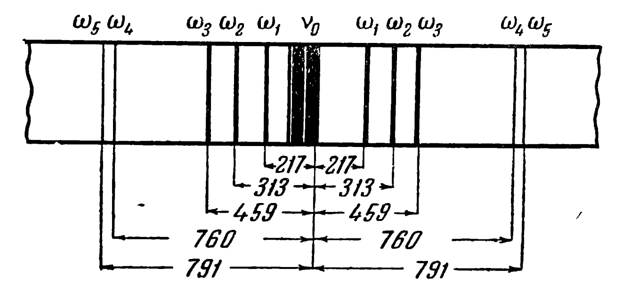


Рис. 80. Спектр комбинационного рассеяния CCl_4 около линии ртути 4358 Å.

Наряду с колебательными частотами в спектре комбинационного рассеяния появляются также вращательные частоты в виде тонкой и с трудом обнаруживаемой ротационной структуры. Наоборот, электронные частоты молекул не комбинируются с частотой ν_0 и они в спектре комбинационного рассеяния не обнаруживаются.

Изучение спектров комбинационного рассеяния позволяет находить собственные частоты и моменты инерции молекул, не прибегая к трудным и сравнительно мало точным измерениям колебательно-ротационных спектров в инфракрасной области или к расшифровке колебательно-ротационной структуры полосатых спектров, что возможно лишь для не слишком сложных молекул. Особенно велико значение эффекта комбинационного рассеяния для нахождения собственных частот сложных молекул. Этому вопросу посвящены сотни работ.

Спектры комбинационного рассеяния не могут вполне заменить инфракрасные спектры, так как некоторые частоты отсутствуют в первых, а другие—во вторых. Для возбуждения инфракрасного спектра колебание должно быть активным, т. е. оно должно периодически изменять дипольный момент молекулы. Без этого излучение невозможно. Для комбинационного излучения это не обязательно, но зато для него необходимо, чтобы колебание было асимметричным, т. е. чтобы оно вело к периодическому изменению поляризуемости α_0 молекулы (§ 152). Некоторые колебания удовлетворяют обоим условиям, другие—лишь одному из них. Поэтому изучение спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров дополняют друг друга.

Исследование спектров комбинационного рассеяния многочисленных молекул показало, что каждая связь имеет свою характерную частоту, лишь немного изменяющуюся от соединения к соединению, например:

C—H	C—H	C=C	C≡C	C=O	NO_2	SO_4^{--}
2930	3050	1620	1960	1720	1310	985
(алифат.)	(аромат.)					

Появление таких частот служит важным критерием для суждения о строении молекул. Например в разбавленных растворах HNO_3 наблюдается та же частота 1050, что и в растворах азотнокислых солей, характерная для иона NO_3^-, но в концентрированной HNO_3 ее заменяет частота 1310, характерная для соединений типа RO^-NO_2. Это указывает на то, что в концентрированной HNO_3 происходит перегруппировка в псевдокислоту строения HO^-NO_2. Точно так же в разбавленной H_2SO_4 и в растворах всех сернокислых солей имеется частота 985 иона SO_4^{--}, но в концентрированной кислоте их заменяет частота 1380 группы SO_2; эта замена и здесь вызвана перегруппировкой в псевдокислоту строения $(OH)_2SO_2$.

В последнее время спектры комбинационного рассеяния получили применение для качественного анализа смесей углеводородов, где другие методы дают малонадежные результаты*.

В. Другие оптические свойства

167. Закон Ламберта-Беера. Если поток света имеет в данной спектральной области интенсивность J_0 и падает нормально на поглощающий слой толщиной D, то после прохождения через этот слой его интенсивность уменьшается до J. Л а м б е р т (1760) нашел, что поглощение $\frac{aJ}{dD}$ пропорционально J:

$$\frac{dJ}{dD} = -kJ$$

Интегрирование при начальном $J=J_0$ для $D=0$ дает *закон поглощения Ламберта*:

$$J = J_0 e^{-kD} \tag{a}$$

Коэфициент поглощения k зависит от рода поглощающей среды и от спектральной области. Численно он равен обратной величине той толщины слоя D, при которой поглощение уменьшает интенсивность света в e раз.

Если поглощение происходит в газе или в растворе, то, как нашел Б е е р (1852), коэфициент поглощения k пропорционален концентрации c поглотителя: $k=\alpha c$, где α—новая постоянная, называемая *молярным коэфициентом поглощения* (или коэфициен-

* О многочисленных других применениях спектров комбинационного рассеяния см.: К. В. Ф. К о л ь р а у ш, Успехи химии **3**, 1001 (1934); А. И. Б р о д с к и й, Современная теория электролитов, 1934; М. В. В о л ь к е н ш т е й н, Успехи физических наук **18**, 153 (1937); И. В е й л е р, Успехи химии **4**, 1074 (1935); М. Б у р г е л ь и П и о, там же **8**, 271 (1939).

том абсорбции, экстинкции). Вводя α в (а), получаем *закон поглощения Ламберта-Беера*:

$$J = J_0 e^{-\alpha c D} \tag{80}$$

Этот закон может быть легко обоснован. Число dJ поглощенных квантов пропорционально числу J имеющихся квантов и числу встреченных на пути света поглощающих молекул, т. е. $c \cdot dD$, так что $dJ = \alpha J c \cdot dD$, что после интегрирования от J_0 и $D_0 = 0$ до J и D дает (80). Коэфициент α измеряет вероятность поглощения кванта встреченной им молекулой.

Чаще вместо α пользуются десятичным коэфициентом поглощения $\alpha' = \alpha \lg e = 0{,}4343\alpha$. Тогда

$$J = J_0 \cdot 10^{-\alpha' c D} \tag{80a}$$

Величина α' равна обратной толщине слоя, уменьшающего интенсивность света в 10 раз. Концентрации выражают обычно в *моль/л*, а толщину слоя в *см*. При точных измерениях надо вводить поправки на отражение нескольких процентов падающего света от поверхности поглотителя.

168. Спектры поглощения и окраска тел. В § 160 упоминалось, что у жидких, растворенных и твердых веществ линии и полосы молекулярных спектров сливаются, образуя сплошные области, характерные для спектров поглощения таких тел. В этих спектрах часто очень мало остается от структуры спектров тех же веществ в газообразном состоянии, но они все же имеют характерное строение. Обычно такие спектры изображают кривыми зависимости коэфициента поглощения α (или α') от длины волны λ. Максимумам отвечают области наибольшего поглощения, а минимумам—области наибольшей прозрачности. Примером таких кривых поглощения может служить рис. 81 для растворов галоидов в CCl_4.

Положение полос поглощения определяет окраску тел. Бесцветные тела имеют поглощение в ультрафиолетовой области и пропускают все видимые лучи. Например, стекло поглощает при $\lambda < 3600$ Å, а кварц—при $\lambda < 1600$ Å. Если полосы поглощения смещены в видимую область, то появляется окраска. Из рис. 81 ясна причина бесцветности раствора F_2, желто-зеленой окраски раствора Cl_2, красно-бурой—раствора Br_2 и пурпурно-розовой—раствора J_2 (смесь пропускаемых им лучей обоих краев спектра, остающихся после выпадения зеленой и синей областей).

Кривые поглощения органических соединений имеют характерные максимумы, зависящие от наличия в них тех или иных атомных групп (работы Анри, Ю. В. Коршуна и К. В. Ролл, Н. А. Валяшко и др.). Значение этих кривых для планомерного синтеза новых органических красителей с заданными свойствами очевидно.

Однако теория связи окраски вещества с его химическим составом еще почти не вышла из стадии приблизительных качественных обобщений. Как указывалось в § 158, появление и углубление окраски связано с разрыхле-

нием электронной оболочки. В только что рассмотренном сопоставлении окраски галоидов это ясно выражено: чем больше ион, т. е. чем дальше его валентные электроны от ядра, тем они менее прочно связаны с ним и тем глубже окраска.

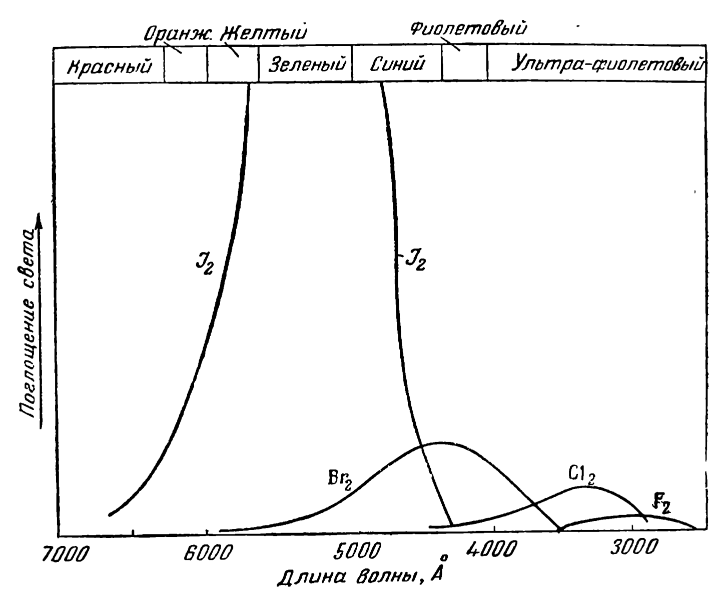


Рис. 81. Поглощение света растворами галоидов в CCl_4.

Некоторые группы, большей частью содержащие одиночные или сопряженные двойные связи, разрыхляют электронные оболочки и ведут к появлению окраски. К таким *хромофорам* принадлежат, например, группы:

$$C{=}O \quad C{=}S \quad —C{\equiv}N \quad N{=}N \quad N{=}O \quad NO_2 \quad =\langle\;\rangle=$$

Ауксохромные группы усиливают действие хромофоров. Некоторые из них (*батохромы* NH_2, CH_3 и др.) смещают поглощение в красную сторону спектра, а другие (*гипсохромы* CH_3CO, C_6H_5CO и др.)—в фиолетовую.

Более современные трактовки, основанные на электронном строении молекул с учетом рассматриваемого в § 179 резонанса, были недавно предложены Скляром (1939) и Льюисом (1940). Интересные применения этих взглядов к цианиновым красителям дал недавно А. И. Киприянов, детально изучивший эту важную для инфракрасной фотографии группу красителей.

169. Абсорбционный анализ. Закон Ламберта-Беера получил важные аналитические применения (колориметрия). В простейших случаях определяют содержание окрашенного растворенного вещества сравнением со стандартным раствором определенного состава. Толщину одного из слоев изменяют до тех пор, пока окраски не становятся тождественными. Тогда, согласно (80), $c_1 : c_2 = D_2 : D_1$. Сравнения производят визуально или более точно с помощью фотоэлемента в колориметрах или фотоколориметрах разнообразных конструкций.

В случае надобности освещают не белым светом, а лучами определенной области спектра, выделяемой цветными фильтрами. Более точные результаты

дают спектрофотометры, где можно применять для освещения лучи, отвечающие отдельным спектральным линиям, и точно фотометрировать интенсивности. Та же цель достигается при помощи фотографических методов фотометрирования с применением обычных спектрографов.

Колориметрические методы отличаются большой чувствительностью, точностью и быстротой. Поэтому они широко применяются в аналитической практике. В качестве примеров можно отметить определение NH_3 в воде реактивом Несслера, железа—в виде красного роданида, точное определение pH с помощью цветных индикаторов, использование неорганических и органических комплексообразователей, дающих с различными катионами интенсивно окрашенные растворимые соли, и т. д. В Советском Союзе ряд аналитических фотоколориметрических методов был разработан и успешно применен А. Л. Давыдовым и др.

Следует отметить применение абсорбционного анализа также и к бесцветным веществам с использованием поглощения в ультрафиолетовой области.

Закон Ламберта-Беера нарушается в тех случаях, когда в поглощении участвует растворитель, когда разбавление ведет к химическим процессам (например, к увеличению степени диссоциации слабых электролитов) или когда оно связано с изменением поляризуемости (§ 158).

170. Вращение плоскости поляризации. Многие молекулы и ионы обладают свойством вращать плоскость поляризации поляризованного света. Это свойство сохраняется ими в растворе и в парах*. Угол α вращения зависит от числа молекул, которые встречает поляризованный свет на своем пути. *Удельным вращением* называется величина

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{lp}$$

где α—наблюденный угол вращения, l—толщина слоя в *дм* и p—число *г* вещества в 100 *см*³ раствора**. Вращение вправо (как в глюкозе) считают положительным, а влево (как в фруктозе)—отрицательным. Величина $[\alpha]$ зависит от длины волны и температуры; она также несколько изменяется с концентрацией.

Вращение плоскости поляризации обусловлено присутствием в молекуле асимметрических атомов углерода, азота и др.; подробно этот вопрос рассматривается в стереохимии***.

Для измерения угла вращения служат поляриметры, в которых свет поляризуется призмой Николя или другим приспособлением, затем проходит исследуемый слой и вращающийся анализатор в виде второй призмы Николя или другого приспособления. Величину $[\alpha]$ обычно дают для желтой D-линии Na и измерения ведут

---

* В отличие от вращения в кристаллах, вызванного асимметрией решетки и исчезающего с разрушением последней.

** Для чистых жидкостей $p/100$ заменяют плотностью. В старых работах часто относили $[\alpha]$ к процентному составу p' (число *г* в 100 *г* раствора). Если плотность равна d, то $p = dp'$.

*** Г. Виттиг, Стереохимия, 1934; С. Гольдшмидт, Стереохимия, 1940. О не вполне еще разработанной теории вращения плоскости поляризации асимметрическими молекулами см. обзор М. В. Волькенштейна, Успехи химии 9, 1143 и 1253 (1940).

в таком же свете. Поляриметры получили широкое распространение для определения концентрации сахаров, алкалоидов и других веществ в их растворах.

171. Влияние электромагнитного поля. Фарадей (1864) обнаружил, что магнитное поле сообщает способность вращать плоскость поляризации неактивным в обычных условиях веществам. Этот *эффект Фарадея* связан со строением молекул и еще мало изучен.

Магнитное поле вызывает также появление двойного лучепреломления у прозрачных тел (*эффект Коттона и Мутона*).

Аналогичное действие электрического поля (*эффект Керра*) было предметом многих исследований, давших важные результаты для определения геометрического строения молекул*.

Г. Химическая связь**

172. Природа химической связи. Химические процессы сводятся к образованию и разрушению молекул, т. е. к возникновению и разрушению связей между атомами и атомными группами в молекулах. Поэтому основной и самой важной проблемой химии всегда была и остается проблема химической связи, или химического сродства. Многочисленные и разнообразные попытки ее разрешения не приводили к успеху до тех пор, пока не была применена квантовая механика.

Единственный род сил, играющих существенную роль в возникновении химической связи, это давно известные электрические силы взимодействия зарядов атомных электронов и атомных ядер. Однако в атомах и молекулах эти силы приобретают новые качества вследствие малых размеров частиц и действие их иное, чем в привычном для нас макромире. В этом смысле надо говорить о специфических химических взаимодействиях электрических сил, но нельзя приписывать образование химической связи особым силам химического сродства, как это часто делали еще до недавнего времени, после того как не удавались все попытки объяснить химическую связь представлениями классической физики.

В образовании химической связи принимают участие лишь электроны, расположенные во внешних слоях оболочки атома. Их поэтому называют, как уже указывалось, валентными электронами. Для химической связи характерно свойство *насыщаемости*. Если, например, два электрона двух атомов образовали связь, то они уже неспособны присоединять к себе электроны третьего

* См. Г. А. Стюарт, Строение молекул, 1937.

** См. книги, упомянутые на стр. 215, а также Р. Крониг, Оптические основы теории валентности, 1937; В. Пенни, И. Ван-Флек и А. Шерман, Квантовая теория валентности, 1938; Д. И. Блохинцев, Введение в квантовую механику, 1944.

атома. Поэтому число связей, которые способен давать каждый сорт атомов, ограничено. Это число, называемое *валентностью* данного элемента, невелико, так как невелико и число валентных электронов в атомах. В химии, особенно в органической, каждую единицу валентности и каждую образованную ею связь обычно обозначают черточкой. Получаемые таким образом структурные формулы молекул правильны, но, как будет пояснено ниже, они недостаточно отражают различия в связях и разнообразные свойства химических соединений.

Различные виды химической связи можно отнести к двум крайним типам и к разным промежуточным формам между ними. Первый крайний случай отвечает полному переходу одного или нескольких валентных электронов от одного атома к другому. После этого первый превращается в положительный ион, а второй — в отрицательный и их электрическое притяжение друг к другу дает *ионную связь*, которую часто также называют электровалентной, гетерополярной или просто полярной. Второй крайний случай заключается в том, что участвующие в образовании связи электроны обоих атомов, входящих в состав молекулы, остаются (большей частью попарно) в их совместном обладании. Это дает *ковалентную связь*, которую часто также называют гомеополярной или неполярной. Объяснить ее простым электростатическим взаимодействием зарядов уже нельзя: она имеет специфически квантово-механическую природу.

Ни ионная, ни ковалентная связь не встречаются в чистом виде. Обычно наблюдают промежуточные случаи между полным переходом электронов от одного атома к другому и между равной их принадлежностью обоим. Поэтому каждая связь имеет частично ионный и частично ковалентный характер, с бóльшим или меньшим преобладанием одного из них. Можно, однако, найти ряд примеров, когда один из обоих типов связи настолько преобладает, что вторым можно пренебрегать. Рассмотрение таких предельных случаев значительно облегчает понимание разнообразных переходных форм.

Ван-дер-ваальсовы силы, возникающие в результате смещения зарядов в атомах или молекулах под влиянием электрических полей соседних атомов или молекул, значительно слабее, чем силы ионной и ковалентной связи, но иногда они также играют существенную роль в химической связи и даже ведут к образованию непрочных псевдомолекул (§ 177). Для этих сил характерно то, что электроны каждого из партнеров остаются при нем обособленными; поэтому эти силы не обладают характерным для настоящей химической связи свойством насыщаемости.

Прочность связи обычно измеряют той энергией, которую нужно затратить для полного ее разрушения. Эту *энергию связи* относят к одному молю и выражают в килокалориях, или же ее измеряют

в электронвольтах (§ 5). По порядкам величин химическая связь имеет энергию 20—200 *ккал/моль* или 1—10 eV (ковалентная прочнее ионной), а ван-дер-ваальсова связь—энергию 0,02—2 *ккал/моль* (или 0,001—0,1 eV).

173. Ионная связь. Если из двух атомов один имеет значительно меньшее сродство к электронам, чем второй, то при их сближении первый передает второму свои валентные электроны. После этого первый атом превращается в катион (положительный ион), а второй в анион (отрицательный ион). Оба противоположно заряженных иона притягиваются друг к другу, образуя молекулу или, в случае твердого тела, ионную (координационную) кристаллическую решетку. Например, при образовании NaCl атом натрия теряет свой единственный валентный электрон, превращаясь в катион Na^+, а атом хлора приобретает его, превращаясь в анион Cl^-. Атом алюминия, теряя свои три валентных электрона, превращается в катион Al^{+++}, который связывает три Cl^-, образуя молекулу $AlCl_3$.

Представление о том, что химическая связь возникает за счет противоположно заряженных атомов и их групп, лежало в основе старой дуалистической теории электросродства Берцелиуса (1810). Эта теория долго господствовала в химии, но в середине XIX в. от нее отказались, так как она оказалась недостаточной для объяснения строения органических и многих других молекул. После открытия свободных ионов и электронов был сделан ряд попыток возродить идеи Берцелиуса, но лишь после появления модели атома Бора удалось создать достаточно обоснованную теорию ионной связи, опираясь на периодическую систему элементов Менделеева. В 1914 г. Л. В. Писаржевский объяснил химические реакции перемещением электронов, а в 1916 г. Коссель выяснил природу ионной связи. Последний распространил, однако, свою теорию слишком широко, пытаясь охватить ею также и молекулы с преобладающей ковалентной связью. Ниже его теория излагается в более ограниченном виде, отвечающем современным представлениям.

В основе теории Косселя лежит представление о наличии у атома стремления отдать или приобрести при ионизации столько электронов, чтобы внешний слой его электронной оболочки стал идентичным внешнему слою оболочки атома ближайшего элемента нулевой группы периодической системы. Действительно, электронная оболочка у этих элементов (благородных газов) отличается особенно большой устойчивостью, что видно, например, из их полной химической инертности. Ее внешний слой целиком заполнен 8 электронами у атомов всех благородных газов кроме гелия, где заполнение достигается двумя электронами (см. табл. 11 на стр. 133). Такую стабильную оболочку, имеющую снаружи заполненный октетный слой, мы будем дальше называть замкнутой. Если эле-

мент в периодической системе ближе к предыдущему благородному газу, чем к следующему (начало периода), то он отдает избыточные электроны, превращаясь в катион. Такие элементы называются электроположительными (металлическими). Типичными их представителями являются щелочные и щелочноземельные металлы и, в меньшей степени, гомологи алюминия. Если элемент ближе к следующему за ним благородному газу, то он называется электроотрицательным (металлоидным). Его атом достраивает внешний слой своей электронной оболочки до замкнутого октета, приобретая электроны и превращаясь при этом в анион. Типичными представителями таких элементов являются галоиды, гомологи кислорода и, в меньшей степени, гомологи азота. Таким образом, молекулы с ионной связью образуются из сильно электроположительных и сильно электроотрицательных атомов; наиболее ясно выражена эта связь в галоидных соединениях щелочных металлов.

Стремление образовать замкнутую орбиту ведет к образованию следующих ионов в первых периодах:

$$He \quad Li^{+} \quad Be^{++} \quad (B^{+++} \quad C^{++++} \quad N^{---}) \quad O^{--} \quad F^{-} \quad Ne$$

$$Ne \quad Na^{+} \quad Mg^{++} \quad Al^{+++} \quad Si^{++++} \quad P^{---} \quad S^{--} \quad Cl^{-} \quad Ar$$

Эта табличка непосредственно объясняет валентность элементов в ионных (гетерополярных) молекулах, например в таких соединениях, как $NaCl$, $MgCl_2$, $AlCl_3$ или PH_3, H_2S, HCl или в окисях Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2.

Менее отчетливы такие соотношения для средних элементов высших периодов, где валентные электроны занимают кроме внешнего слоя оболочки также и более глубокие, соседние с ним слои (табл. 11). В таких переходных элементах с недостроенными оболочками часто встречается переменная валентность, например Fe^{++} и Fe^{+++}, Pt^{++} и Pt^{+++}, Cu^{+} и Cu^{++}. Теория Косселя и в этих случаях дает хорошие результаты, если ее применение ограничивать ионными молекулами.

Изложенные представления не только объясняют образование ионных молекул, но и позволяют делать качественные (а в простых случаях и количественные) выводы об энергии связи и о свойствах ионных соединений*. Так как противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу по закону Кулона до тех расстояний, которые допускают их диаметры**, то прочность связи должна расти с увеличением числа элементарных зарядов (валентности) иона и с уменьшением его размера. Действительно, в ряду H_2O, H_2S, H_2Se и H_2Te ион H^{+} тем легче от-

* Многочисленные приложения теории Косселя (иногда с необоснованно широким ее применением) можно найти в книге Ван-Аркеля и де-Бура, Химическая связь, 1936. Более современная трактовка: см. книги, упомянутые на стр. 215.

** На условность этого термина указывалось в § 129 (см. также § 132).

щепляется, чем больше радиус аниона: H_2O—очень слабая, H_2S—слабая, H_2Se—умеренная и H_2Te—довольно сильная кислота. В ряду HCl, H_2S, H_3P, H_4Si способность отщеплять H^+ падает с ростом заряда аниона: HCl—сильная, H_2S—слабая кислота, а PH_3 и SiH_4 не обнаруживают кислотных свойств.

Для типичных ионных молекул приблизительная величина энергии связи может быть легко вычислена. Например, для KCl расстояние между центрами ионов K^+ и Cl^- в молекуле равно 2,79 Å*. Применение закона Кулона дает для энергии связи на 1 моль:

$$U = N_0 \frac{e^2}{r} = 6{,}023 \cdot 10^{23} \frac{(4{,}803 \cdot 10^{-10})^2}{2{,}79 \cdot 10^{-8}} = 4{,}98 \cdot 10^{12} \text{ эрг/моль}$$

или $4{,}98 \cdot 10^{12} \cdot 2{,}390 \cdot 10^{-11} = 119{,}0$ *ккал/моль* вместо получаемой из термохимических и спектральных данных величины 114 *ккал/моль* для разделения на свободные ионы**. Аналогичный расчет для HCl, где расстояние между центрами ионов равно 1,81 Å, дает совершенно неправдоподобную величину 183 *ккал/моль* вместо 332 *ккал/моль*. Объясняется это тем, что в HCl связь лишь на 17% ионная.

В молекулах и решетках с ионной связью ионы остаются обособленными. Они разделяются при растворении в воде и других растворителях с высокой диэлектрической постоянной. Поэтому ионные соединения принадлежат к сильным электролитам. Это же обособление ионов ведет к значительному раздвиганию зарядов, так что бинарные ионные молекулы имеют очень большие дипольные моменты. Например, галоидные соли в парообразном состоянии имеют следующие величины дипольного момента:

	KCl	KBr	KJ	CsJ
$\mu \cdot 10^{18} =$	9,5	10,8	11,0	12,1

По этой причине ионные (гетерополярные) молекулы часто называют также *полярными*. Это название не вполне удачно. В более сложных ионных молекулах, где катион симметрично окружен анионами (или наоборот), моменты могут компенсироваться. С другой стороны, часто и в молекулах с преобладающей ковалентной связью встречается значительный момент, вызванный частичным смещением электронов в сторону электроотрицательных групп.

Продолжая приведенную выше табличку, можно было бы предполагать существование металлоидов с положительной валентностью: P^{5+}, S^{6+}, Cl^{7+} и т. д. и «металлов» с отрицательной валентностью: C^{4-}, B^{5-} и др. Им отвечали бы действительно существующие соединения, как P_2O_5, Cl_2O_7, CH_4. Однако в этих молекулах, равно как в CCl_4, NH_3 и др., преобладает, повидимому, не ионная, а ковалентная связь. Отсутствие ионов с большой валентностью объясняется просто. Электроположительные атомы не могут отдать слишком много электронов, так как с каждым отнятым электроном растет сила связи остающихся электронов с ядром, а электроотрицательные элементы

* Расстояния между центрами ионов в газообразных молекулах приблизительно на 12% меньше сумм радиусов ионов в кристаллических решетках (см. табл. 16 на стр. 188). Величина 2,79 Å для KCl получена из электронографических данных.

** Согласно § 133 в вычислении надо также учесть силы отталкивания, что уменьшает вычисленную величину в $\frac{n-1}{n-2} = \frac{9}{8}$ раза, т. е. до 105,8 *ккал/моль*.

не могут их слишком много приобрести, так как вхождение каждого нового электрона в оболочку уменьшает ее прочность (вследствие взаимного отталкивания электронов). По этим же причинам не всегда ионизация доходит до образования замкнутых восьмиэлектронных оболочек.

174. Ковалентная связь. Число молекул с сильно преобладающей ионной связью значительно меньше, чем это раньше предполагали. Отсутствие дипольных моментов у H_2, Cl_2, $H_2N—NH_2$ и других симметрично построенных молекул исключает объяснение их связи переходом электронов от одного атома к другому с образованием противоположно заряженных ионов*, как, например, H^+ и H^- или Cl^+ и Cl^-. Попытки объяснить эту связь ван-дер-ваальсовыми силами взаимной поляризации также исключаются. Например, в молекуле H_2 на эти силы приходится лишь $^1/_6$ от всей энергии связи. Таким образом, ковалентная связь, очень часто встречающаяся в разнообразных ковалентных (гомеополярных) молекулах, требует особого объяснения.

Широко разработанная и правильная феноменологическая теория ковалентной связи была дана Л ь ю и с о м (1916)**. Согласно этой теории ковалентная связь образуется спариванием двух электронов, по одному от каждого партнера, причем электронная пара остается в совместном обладании обоих атомов.

Обозначая каждый валентный электрон атома точкой, например:

```
       .    .    .    ..    ..    ..
H· Li· Be  B·  ·C·  ·N·   ·O·   ·F:   :Ne:
    .  .    .    .    .    ..    ..    ..
```

мы получаем следующие схемы ковалентных соединений:

```
                                        H        H
         ..      ..      ..      ..      ..  ..
H:H    H:Cl:   H:O:H   H:N:H   H:C:H   H:C:O: H
         ..      ..      ..      ..      ..  .. ..
                          H       H       H
```

Совместные электронные пары (:), образующие ковалентную связь, отвечают валентным черточкам структурных формул:

```
                                    H          H
                                    |          |
H—H  H—Cl  H—O—H  H—N—H           H—C—H      H—C—O—H
                    |               |          |
                    H               H          H
```

---

* Ион H^+ встречается в кислотах и ион H^- в гидридах металлов, от которых они могут отщепляться в свободном виде, но в образовании молекулы H_2 они не участвуют существенным образом.

** А. М. Б е р к е н г е й м, много сделавший для развития электронных представлений в органической химии, дал сходное объяснение ковалентной связи еще в 1915 г. (см. его Основы электронной химии органических соединений, 1917).

В дальнейшем мы сохраним черточку для ковалентной связи, обозначая точками лишь те электроны, которые остаются не связанными, например:

$$\mathrm{H{-}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{Cl}}{:}} \qquad \mathrm{H{-}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}{-}H} \qquad \mathrm{H{-}\underset{\displaystyle\overset{|}{H}}{\ddot{N}}{-}H} \qquad \mathrm{H{-}\underset{\displaystyle\overset{|}{H}}{\overset{\displaystyle\underset{|}{H}}{C}}{-}\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}{-}H}$$

Точно так же двойная и тройная связи осуществляются двумя или тремя парами совместных электронов, например у этилена, ацетилена и азота:

$$\mathrm{{}^{H}_{H}\!\!>\!C::C\!<\!\!{}^{H}_{H}} \qquad \mathrm{HC:::CH} \qquad \mathrm{:N:::N:}$$

или короче

$$\mathrm{H_2C{=}CH_2} \qquad \mathrm{HC{\equiv}CH} \qquad \mathrm{:N{\equiv}N:}$$

Как видно из всех этих примеров, в структурных формулах парные электроны идентичны валентным черточкам в общеизвестной структурной теории А. М. Бутлерова (1867), лежащей в основе органической химии и направлявшей ее развитие в течение многих десятилетий.

Согласно всем этим электронным формулам каждый атом в молекуле (кроме водорода) окружен снаружи восемью электронами, подобно свободным атомам благородных газов. Таким образом, в теории Льюиса сохраняется основная предпосылка теории Косселя: стремление атомов образовать октетную замкнутую оболочку атомов благородных газов*. Принципиальная разница между обеими теориями заключается в том, что по Косселю это достигается переходом электронов от одного атома к другому, а по Льюису—спариванием электронов, остающихся в совместном обладании обоих партнеров.

Схема Льюиса охватывает также переходные формы от ковалентной к ионной связи. Например, в молекуле HF связывающая пара электронов смещена в сторону более электроотрицательного фтора. Поэтому внутри электрически нейтральной молекулы заряды смещены: атом водорода частично становится катионом, а атом фтора—частично анионом. Такое смещение зарядов обозначается знаками «плюс» и «минус» $\mathrm{H^+\ :\ddot{F}:^-}$ или стрелкой, направленной в сторону смещения электронов $\mathrm{\ddot{H}^+\!\rightarrow\!:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{F}}:^-}$ (короче $\mathrm{H^+{-}F^-}$ или $\mathrm{H{\rightarrow}F}$). Вследствие такого смещения связь в HF наполовину ион-

* У промежуточных элементов высших периодов встречаются, кроме октетов, устойчивые оболочки из 12, а иногда из иного четного числа электронов. В редких случаях связь осуществляется не парой, а одним или тремя совместными электронами (§ 176).

ная и наполовину ковалентная. В ионных молекулах смещение доходит до полного обособления обоих ионов, например $Na^+ : \ddot{C}l:^-$, или, короче, $Na^+—Cl^-$, что совершенно совпадает со строением по Косселю.

Изложенные представления получили широкое и очень плодотворное применение в химии. Значение их не ограничивается предсказанием и объяснением образования разных молекул; до известной степени это могла делать и структурная теория. Смещение электронных пар в сторону электроотрицательных атомов и групп и перераспределение электронов внутри молекул позволили объяснить ряд свойств молекул и их поведение при реакциях.

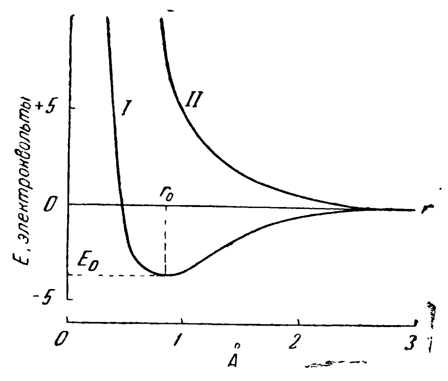


Рис. 82. Потенциальные кривые для молекулы.

Эти представления также объясняют особенно важные для органической химии многочисленные закономерности, связанные с влиянием заместителей на свойства и реакции молекул*, изучение которых идет от известных правил замещения В. В. Марковникова (1868).

Однако теория Льюиса имеет лишь эвристический характер: она не объясняет, почему электронные пары образуют прочную связь, тогда как по классическим представлениям оба электрона должны, наоборот, отталкиваться друг от друга. Такое объяснение дала лишь позднее квантовая механика.

175. Теория ковалентной связи. Квантово-механическое истолкование ковалентной связи мы рассмотрим на простейшем примере образования молекулы H_2 из атомов. Начнем с рассмотрения формальных выводов из квантовой механики, не прибегая к ее сложному математическому аппарату.

Совокупную систему из двух атомов водорода можно охватить одним уравнением Шредингера (16), введя в него потенциальную энергию U о б ы к н о в е н н о г о, кулоновского взаимодействия зарядов обоих электронов, обоих ядер и электронов с ядрами (всего 6 членов вида $\pm e^2/r$, где r—расстояние между взаимодействующими частицами). Решение этого уравнения должно дать общую энергию системы H+H как функцию расстояния r между ядрами обоих атомов.

* А. И. Киприянов, Электронная теория в органической химии, 1947.

Точное решение, однако, сложно, и поэтому применяют приближение, приводящее к двум решениям, показанным на рис. 82. Решение *II* (называемое антисимметричным) отвечает тому случаю, когда спины обоих электронов параллельны, т. е. имеют одинаковое направление (квантовое число *s* у обоих электронов одного знака: $-{}^1/_2$ или $+{}^1/_2$). В этом случае при сближении обоих атомов энергия непрерывно растет, т. е. атомы отталкиваются друг от друга и не могут соединиться в молекулу, так как каждая система стремится принять состояние, отвечающее минимуму ее энергии. Решение *I* (называемое симметричным) отвечает тому случаю, когда оба спина антипараллельны, т. е. имеют противоположные направления (квантовые числа *s* равны $+{}^1/_2$ для одного и $-{}^1/_2$ для второго электрона). В этом случае при сближении атомов энергия системы уменьшается, т. е. атомы притягиваются друг к другу. Минимум энергии E_0 на расстоянии r_0 отвечает наиболее прочной конфигурации, а именно молекуле H_2. Дальнейшему сближению мешают силы отталкивания (кривая энергии поднимается вверх).

Таким образом, два атома водорода соединяются в молекулу, если спины их электронов имеют противоположное направление. Важно подчеркнуть, что это условие соответствует принципу Паули, согласно которому в одной атомной системе не может быть двух электронов, имеющих все четыре квантовые числа одинаковыми (§ 83); для того чтобы оба электрона системы $H+H$ дали молекулу H_2, надо, чтобы их спины были противоположными, так как в остальном эти электроны неразличимы. Изложенная теория ковалентной связи была дана Гейтлером и Лондоном (1927).

Для перехода от формального математического доказательства существования ковалентной связи к физическому ее истолкованию нужно, очевидно, обратиться к физическим основам уравнения Шредингера. Согласно § 31 основной принцип квантовой механики, приводящий к этому уравнению,—единство волновых и корпускулярных свойств материи—может быть выражен соотношением неопределенности. Согласно последнему электрон при своем движении вокруг ядра может находиться где угодно, так что среднее по времени состояние его может быть изображено сплошным (фиктивным) электронным облаком переменной плотности (§ 32). Практически это облако можно ограничить атомными размерами, так как вероятность найти электрон на более далеком расстоянии от ядра очень мала вследствие притяжения между ним и ядром. При сближении двух атомов водорода их сферические электронные облака начинают перекрывать друг друга. Перекрывание электронных облаков ведет к возникновению связи, прочность которой растет с увеличением этого перекрывания. Последнее также следует из соотношения неопределенности, согласно которому энергия электрона в атоме тем меньше, чем бо́льшая область

предоставлена его движению*. В молекуле H_2 каждый электрон может двигаться в объеме обоих облаков и поэтому энергия молекулы меньше и она более устойчива, чем разделенные два атома H, электроны которых могут двигаться каждый лишь в пределе своего облака.

Все сказанное справедливо, конечно, лишь при противоположных спинах обоих электронов. Если спины одинаковы, то электронные облака не только не перекрывают, но, наоборот, отталкивают друг друга.

Энергию связи, возникающую при перекрывании электронных облаков, часто называют *обменной* или *резонансной энергией*. Первое название указывает на то, что эта энергия обусловлена переходом электронов в совместное обладание обоих ядер, между которыми они обмениваются местами; второе основано на аналогии с системой резонирующих друг с другом сопряженных колеблющихся маятников, к которой лучше не прибегать.

Решение уравнения Шредингера для системы H+H дает в точке минимума (молекула H_2) $r_0=0{,}75$ Å, в отличном согласии с наблюденной величиной 0,74 Å (из молекулярного спектра). Для энергии связи, равной глубине минимума энергетической кривой, точный расчет дает 102,6 *ккал/моль*, также в прекрасном согласии с опытом (§ 164). Из этой энергии 80% приходится на ковалентную связь (описанная выше картина), 15%—на ван-дер-ваальсовы силы поляризации обоих атомов и 5%—на долю ионной связи, возникающей вследствие того, что электроны при их движении некоторое (короткое) время пребывают оба одновременно около одного из ядер, что ведет к конфигурации $H^+ \rightarrow :H^-$ или $H:^- \leftarrow H^+$. Таким образом, как в этом, так и в остальных случаях одно уравнение Шредингера охватывает все три вида связи.

Возможность объяснения ионной связи классическим путем обусловлена тем, что в этом случае ионные облака не перекрываются, а разделены; при этом исчезает специфический квантово-механический эффект, ведущий к ковалентной связи, и взаимодействие становится тем же, что и в макромире классической физики, где большие расстояния также исключают перекрывание облаков и возникновение заметных квантово-механических эффектов.

176. Валентность. Только что рассмотренная квантово-механическая трактовка связи в молекуле H_2 может быть обобщена. Каждая ковалентная связь возникает при спаривании двух электронов с противоположными спинами, по одному электрону от каждого атома. Эта пара остается в совместном обладании обоих атомов. Если она сильно смещена в сторону одного из них, т. е. если электронное облако концентрируется преимущественно около одного из ядер, то связь приобретает в большей или меньшей степени ионный характер.

---

* Из соотношения неопределенности $\Delta q \cdot \Delta p \gg h$ следует, что минимальная скорость электрона в атоме: $v=h/m\Delta q$, где Δq—область неопределенности движения электрона, т. е. размер электронного облака (так как $p=mv$, где m—масса). При вытягивании облака растет Δq и падает v. Вместе с тем уменьшается кинетическая энергия $^1/_2mv^2$ и приблизительно равная ей полная энергия.

Этот результат находится в полном согласии с теорией Льюиса, если ее дополнить вытекающим из принципа Паули требованием противоположно направленных спинов у электронов каждой пары. Такое дополнение весьма существенно, так как без него нельзя было бы объяснить числа валентностей, характерные для разных элементов. Квантово-механическая теория идет дальше теории Льюиса еще и в том, что она объясняет причину ковалентной связи и позволяет вычислять величину ее энергии; такое вычисление, правда, сейчас может быть достаточно точно сделано лишь для наиболее простых случаев.

Валентность элемента в ковалентных соединениях равна числу свободных, неспаренных электронов в его атомах, так как каждый из них способен образовать одну ковалентную связь с таким же свободным электроном другого атома.

Количество уровней, на которых могут разместиться валентные электроны на периферии оболочки атома, ограничено изложенными в § 70 и 83 правилами. Если число валентных электронов больше числа таких уровней, то часть их должна попарно занимать эти уровни, т. е. происходит спаривание электронов уже внутри самого атома, и такие пары теряют способность участвовать в образовании связей. Поэтому максимальная валентность равна не общему числу валентных электронов, а лишь наибольшему их числу, которое может разместиться по одиночке на предоставленных им уровнях. Фактическая валентность может быть меньше максимальной, если спаривание внутри атома идет дальше, чем это требуется числом уровней, и если такое более далеко идущее спаривание ведет к энергетически более выгодному состоянию.

Водород имеет лишь одну валентность, равную единице, так как его единственный $1s$-электрон в K-слое ($n=1$) может образовать пару лишь с одним электроном другого атома. Присоединение третьего атома невозможно, так как тогда на этом уровне нужно было бы уместить три электрона, два из которых, очевидно, должны были бы иметь одинаковые спины, что противоречит принципу Паули. Третий электрон мог бы поместиться лишь на одном из уровней следующего L-слоя ($n=2$), но для такого перехода нужна была бы невозможно большая затрата энергии. Таким образом, молекула H_3 не может образоваться.

Табл. 23 схематически изображает возможные размещения валентных электронов на разных уровнях для элементов первых двух периодов периодической системы. В низу таблицы даны валетности ν, отвечающие каждому из этих размещений. Спины электронов изображены стрелками, так что две противоположные стрелки (↑↓) отвечают спаренным электронам с противоположными спинами, которые не участвуют в образовании связей.

В таблице показаны все возможные уровни для K- и L-слоев. Увеличение числа валентности путем размыкания электронных

пар возможно было бы лишь после перехода электронов из K-слоя в L-слой или из L-слоя в следующий (не обозначенный на таблице) M-слой, но на это нужно было бы затратить слишком большую энергию, которую не смогла бы компенсировать энергия, освобождающаяся при образовании соответствующей связи.

В изолированном атоме наиболее устойчивому состоянию с минимальной энергией отвечает размещение электронов на возможно более низких уровнях. В пределах данного подуровня электроны при этом размещаются так, чтобы этот подуровень был занят максимальным возможным числом неспаренных электронов. Например, атом бора с одним p-электроном имеет в нормальном состоянии один неспаренный электрон и валентность, равную единице; атом углерода с двумя p-электронами имеет в нормальном состоянии два неспаренных электрона и валентность, равную двум; атом азота с тремя p-электронами имеет три неспаренных электрона и валентность, равную трем, но атом кислорода с четырьмя p-электронами имеет лишь два неспаренных электрона и валентность, равную двум, так как возможны лишь три p-подуровня.

Квантово-механический расчет показывает, однако, что в молекулах может быть иное размещение, когда максимальное число уровней внешнего слоя занято неспаренными электронами. При этом энергия, затрачиваемая на переход электронов на более высокие уровни, заимствуется от энергии, освобождающейся при образовании связи. Поэтому, например, для бериллия в соединениях типична валентность два, а не нуль, для углерода—валентность четыре, а не два, и т. д. (см. табл. 23).

Более сложные соотношения в высших периодах здесь не рассматриваются.

Табл. 23 не исчерпывает всех случаев. Например, атом азота может отдать партнеру электрон и превратиться в ион N^+ с одной ионной валентностью. Но при этом у него остается лишь 4 валентных электрона и он получает ту же оболочку, что и нейтральный атом углерода. Подобно последнему он тогда становится четырехвалентным. В итоге ион N^+ получает одну ионную валентность и 4 ковалентных. Поэтому, например, соли четырехзамещенного аммония имеют строение I (стрелкой обозначена ионная связь), а не II:

```
      X⁻                X
R     ↑+    R       R   |   R
  \   N⁺  /           \ N /
R /       \ R       R /   \ R
     (I)               (II)
```

Аналогично построены соли аммония.

Спектральный анализ обнаруживает существование иона H_2^+, содержащего очевидно лишь один электрон. Здесь мы встречаемся с особым типом одноэлектронной связи $H \cdot H^+$, которая, возможно, имеется еще у гидридов бора. В ионах He_2^+, O_2^- и в молекулах NO, NO_2 и ClO_2

Таблица 23

Схема валентностей

L-слой $n=2$	$2P_z$									↑	↑	↑	↑	↑↓
	$2P_y$							↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓
	$2P_x$					↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
	$2S$			↑	↑↓	↑	↑↓	↑	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
K-слой $n=1$	$1S$	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
ν		1	0	1	0	2	1	3	2	4	3	2	1	0
		H	He	Li	Be		B		C		N	O	F	Ne

имеется по одной трехэлектронной связи, где три электрона находятся в совместном обладании двух атомов (эта связь обозначена тремя точками):

He···He$^+$:N≡O: :Cl(O:)(O:)

Не входя в дальнейшие подробности этих исключительных случаев, отметим, что они качественно и количественно так же хорошо объясняются теорией Гейтлера и Лондона, как и обыкновенная двухэлектронная связь.

177. Ван-дер-ваальсовы силы. Эти силы обусловлены электрическим взаимодействием жестких диполей, имеющихся в полярных молекулах, и индуцированных диполей, возникающих от взаимодействия зарядов электронов и ядер соседних атомов, молекул или ионов. От валентных сил они отличаются тем, что не связаны с переходом электронов от одного партнера к другому и поэтому не обладают характерным для химической связи свойством насыщаемости: поле одного диполя может одновременно влиять на поля нескольких соседних диполей. Свое название эти силы получили от того, что они же вызывают взаимодействие молекул, отклоняющее газы от идеального состояния. Это взаимодействие выражается коэфициентом a уравнения (56) Ван-дер-Ваальса. В § 112 было показано, что сжижением газы обязаны этому взаимодействию. Трудность сжижения гелия и других благородных газов объясняется очень симметричным строением их атомов, имеющих замкнутую электронную оболочку, исключающую образование диполей, как жестких, так и индуцированных. Однако, так как эти газы все же сжижаются, то отсюда надо заключить о наличии

еще и иных источников сил Ван-дер-Ваальса, кроме электростатического взаимодействия диполей. Действительно, Лондон (1930) показал, что существенным слагаемым в ван-дер-ваальсовых силах является квантово-механический эффект притяжения, вызываемого взаимодействием движущихся электронов, природа которого здесь подробнее не рассматривается.

Таким образом, ван-дер-ваальсовы силы слагаются из трех эффектов: 1) взаимодействие жестких диполей (ориентационный эффект), преобладающее в молекулах с большими дипольными моментами и уменьшающееся с ростом температуры, так как тепловые движения расстраивают необходимую для этого эффекта ориентировку диполей противоположными зарядами друг к другу; 2) взаимодействие постоянных диполей одних молекул с индуцированными диполями других (индукционный эффект), играющее лишь малую роль; 3) квантово-механическое взаимодействие колеблющихся электронов (дисперсионный эффект).

Все три эффекта быстро убывают с расстоянием; энергия взаимодействия для каждого из них пропорциональна $1/r^6$.

Силы Ван-дер-Ваальса невелики по сравнению с валентными (§ 172), но они все же образуют в кристаллах (§ 127), жидкостях и растворах довольно прочную связь. В некоторых случаях они достаточны для образования малостойких псевдомолекул, например HgHe, HgNe, HgKr, Hg_2, $(NO)_2$, $(O_2)_2$. Концентрация Hg_2 в парах ртути при 425°K и 8 *мм* рт. ст. равна 0,02%. Молекулам $(O_2)_2$ жидкий кислород обязан голубым цветом; $(NO)_2$, повидимому, играет роль в окислении NO в качестве промежуточного продукта.

178. Аддитивность энергий связи. Сопоставление теплот образования или теплот диссоциации разных соединений обнаруживает, что каждой связи можно приписать определенную энергию, остающуюся более или менее постоянной в любых соединениях. Сумма таких энергий связи приблизительно равна энергии образования молекулы соединения из свободных атомов.

Энергию связи C—C можно найти из теплоты испарения алмаза, для которой сейчас считают наиболее правильной величину 125 *ккал/моль* при стандартной температуре 25°C, к которой относятся и все дальнейшие числа. В алмазе каждый атом углерода расположен в центре тетраэдра, вершины углов которого заняты четырьмя такими же атомами. Таким образом, на каждые 5 атомов углерода приходится 10 связей C—C, которые разрываются при испарении алмаза; отсюда следует, что энергия связи C—C равна половине теплоты испарения алмаза, т. е. 62,5 *ккал/моль*. Для вычисления энергии связи C—H может служить теплота образования предельных углеводородов из газообразных атомных углерода и водорода, например н.пентана C_5H_{12}, равная 1277,3 *ккал/моль* (см. ниже). Эта молекула содержит четыре связи C—C с энергией $4 \cdot 62{,}5 = 250$ *ккал/моль* и двенадцать связей C—H, на которые остается $1277{,}3 - 250 = 1027{,}3$ *ккал/моль*, так что энергия одной связи C—H равна $1027{,}3 : 12 = 85{,}6$ *ккал/моль**.

* Это не означает, однако, что при последовательном отнятии атомов водорода один за другим от молекулы углеводорода каждый раз затрачивается одна и та же энергия.

Переходя последовательно от одних соединений к другим, можно находить энергии разных связей.

В табл. 24 приведены средние величины энергии ряда связей, полученные Я. К. Сыркиным (1943) в результате тщательного сопоставления опытных термохимических данных для большого числа разных соединений*.

Таблица 24

Энергия ковалентной связи (25°C; *ккал/моль*)

Связь	*ккал/моль*	Связь	*ккал/моль*
H—H	102,6	C—N	53,5
C—H	85,56	C=N	84
C—C	62,77	C≡N	149
C=C	101,16	N—O	61
C≡C	128,15	N=O	108
O—O	35	S—H	82
O=O	117	C—S	54
C—O	75	C=S	117,8
C=O (альдегиды)	150	Cl—Cl	57,8
C=O (кетоны)	156	C—Cl	70
O—H	110	N—Cl	38,4
N—N	27	Br—Br	45
N=N	80	C—Br	57
N≡N	170	J—J	35
N—H	83,3	C—J	43

Некоторые числа взяты из таблицы Паулинга (1940), которой часто пользуются. В своей таблице Паулинг исходит из величины 87,3 для связи C—H, равной $^1/_4$ от теплоты образования метана из газообразных атомов. Это число, однако, не совсем верно, так как первые 3—4 члена гомологического ряда обнаруживают отступления от аддитивности энергий связи, выражающиеся в нескольких *ккал/моль*. Из величины 87,3 для связи C—H и теплот образования предельных углеводородов, содержащих лишь связи C—H и C—C, Паулинг находит 58,6 для последней, что значительно отличается от величины, получаемой из теплоты испарения алмаза.

Все эти числа относятся к 25°C** и применимы лишь к ковалентным связям. С их помощью могут быть приблизительно (большей частью с точностью до 1—2 *ккал/моль*) вычислены теплоты образования ковалентных соединений из свободных газообразных атомов. Из них легко могут быть найдены обычные теплоты образования из элементов, находящихся в стандартном состоянии (из твердого графита, газообразных H_2, N_2, Cl_2 и т. д.), теплоты горения и теплоты химических реакций.

* Я. К. Сыркин, Журн. физич. химии **17**, 347 (1943); там же дальнейшие подробности и сравнение вычисленных величин с опытными. Числа для связей C—C и C—H несколько отличаются от полученных выше, так как они усреднены из данных для ряда углеводородов.

** Для 0°K энергии связей с углеродом нужно увеличивать на 12,8 *ккал/моль*, с азотом—на 6,8 *ккал/моль* и т. д.

Например, для н.октана C_8H_{18} с семью связями С—С и восемнадцатью связями С—Н таблица дает $7 \cdot 62,77 + 18 \cdot 85,56 = 1979,5$ *ккал/моль* (из опыта: 1978,6). Для ацетилена $HC{\equiv}CH$ с двумя связями С—Н и одной $C{\equiv}C$ получаем $2 \cdot 85,56 + 128,15 = 299,3$ (из опыта: 301,2).

Значительные расхождения с опытными данными получаются в тех случаях, когда молекула имеет дополнительную резонансную энергию (см. следующий параграф).

Для вычисления энергии образования н.пентана из свободных атомов С и Н можно воспользоваться следующими термохимическими данными:

(I)	$C_5H_{12} + 8O_2 = 5CO_2 + 6H_2O$ . .	$+845,33$
(II)	$5\,(CO_2 = C_{алмаз} + O_2)$	$-5 \cdot 94,43$
(III)	$6\,(H_2O_{жидк.} = H_2 + {}^1/_2O_2)$	$-6 \cdot 68,32$
(IV)	$5\,(C_{алмаз} = C_{газ})$	$-5 \cdot 125$
(V)	$6\,(H_2 = 2H)$	$-6 \cdot 102,6$

где (I), (II) и (III)—обыкновенные теплоты горения, (IV)—теплота испарения алмаза и (V)—теплота диссоциации H_2 на атомы (из спектральных данных). Сложение этих пяти уравнений дает:

$$5C_{газ} + 12H = C_5H_{12} + 1277,3$$

(в *ккал/моль* при 25°).

Аналогично ведется расчет и для других соединений.

179. Квантово-механический резонанс. Во многих случаях наблюдаются систематические расхождения между суммой энергий связей и опытным значением энергии образования соединений. Эти расхождения сопровождаются аномалиями в других свойствах и зависят от добавочного квантово-механического эффекта, большое значение которого для объяснения химических свойств и реакций молекул было показано в работах Паулинга, Ингольда и др. (начиная с 1927 г.). Речь идет о *резонансе* между разными электронными конфигурациями (или *мезомерии*— по терминологии английской школы).

Для уяснения сущности резонансных явлений вернемся к молекуле H_2, подробно рассмотренной в § 175. Связь Н—Н, как там было показано, возникает за счет перекрывания обоих электронных облаков, т. е. за счет перехода обоих электронов в совместное обладание обоих атомов. Иначе говоря, оба электрона способны обмениваться местами, так что каждая молекула способна одновременно пребывать в состояниях $H_1:H_2$ и $H_2:H_1$, где индексы означают номера обоих электронов около правого и левого протона. Эта комбинация обоих электронных состояний обеспечивает связь, тогда как каждое из них в отдельности, когда электроны закреплены около своих ядер, не ведет к образованию

молекулы H_2. Легко видеть, что, приписывая ковалентную связь такому взаимодействию двух энергетически неразличимых структур, мы лишь перефразируем уже знакомую нам теорию ковалентной связи Гейтлера и Лондона.

Однако резонанс может и должен наступать не только между одинаковыми неразличимыми состояниями, отличающимися лишь номерами электронов около каждого ядра, но и между такими состояниями, которые отличаются также конфигурацией электронов, т. е. в тех случаях, когда меняется валентность атомов.

Это можно пояснить на простом примере молекулы CO, для которой следует предполагать структурные формулы $C=O$ и $C^{-}\equiv O^{+}$, первая с ковалентной и вторая с частично ковалентной и частично ионной связью, причем в обоих случаях атомам C и O следует приписывать разную валентность. На самом деле при движении электронов около обоих ядер могут возникать следующие конфигурации:

$$\text{(a)}\ :C^{+}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{}^{-}:\qquad \text{(b)}\ :C=\ddot{O}:\qquad \text{(c)}\ :C^{-}\equiv O^{+}:$$

Все три конфигурации отвечают близким друг к другу энергиям связи и поэтому приблизительно равновероятны. В действительности молекула CO пребывает одновременно во всех трех состояниях, как бы деля свои электронные облака между ними. Резонанс с состоянием (c) дает добавочную энергию резонанса в 54 *ккал/моль*, представляющую собой разность энергии связи в молекуле CO (210 *ккал/моль*) и энергии связи $C=O$ в кетонах (156 *ккал/моль*, табл. 24), где возможен резонанс лишь первых двух структур (частично ионная и чисто ковалентная двойная связь). Энергия резонанса между ними имеет приблизительно ту же величину, так что общая резонансная энергия CO близка к 110 *ккал/моль*. Такая большая резонансная энергия сильно увеличивает прочность связи в CO и служит причиной общеизвестной большой химической стойкости этого газа.

Следует особо подчеркнуть, что резонанс ни в коем случае не нужно понимать как наличие смеси молекул с разными валентными состояниями. При резонансе каждая молекула одновременно пребывает во всех валентных состояниях (с разной долей каждого из них). Это отличает резонанс от открытого А. М. Бутлеровым (1873) явления таутомерии, где мы действительно имеем смесь изомерных молекул. При резонансе ядра остаются на своих местах, а меняются местами лишь электроны, а при таутомерии перемещаются также атомные ядра, например при кето-энольной таутомерии

$$\begin{array}{cc} | & \\ -C-C- & \\ |\quad\| & \\ H\quad O & \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c} | \qquad\quad \\ -C=C- \\ \qquad | \\ \qquad OH \end{array}$$

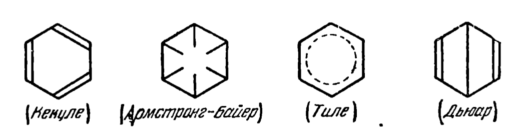
Простое доказательство только что сказанного можно видеть в том, что CO не имеет дипольного момента, так как противоположные моменты конфигураций (a) и (c) более или менее полно компенсируют друг друга. Если бы CO состояла из смеси трех форм, то она имела бы большой момент, так как конфигурации (a) и (c) каждая вносили бы в него свою долю.

Вообще резонанс служит причиной отклонения моментов молекул от аддитивности (§ 154). Другой результат резонанса — уменьшение междуатомных расстояний по сравнению с теми, которые дает чисто ковалентная связь. При резонансе между связями разной кратности междуядерные расстояния имеют промежуточные значения. Такое уменьшение расстояния является прямым следствием увеличения энергии связи из-за резонанса.

В принципе резонанс может возникнуть в любых молекулах, но он играет существенную роль лишь тогда, когда резонирующие конфигурации обладают не слишком сильно отличающимися энергиями. Действительно, лишь в этом случае вероятности разных конфигураций соизмеримы. При типичной ионной или типичной ковалентной связи доля второй конфигурации очень мала и резонанс не играет роли. Например, в молекуле NaCl вследствие гораздо большего сродства к электрону хлора, чем натрия, преобладает конфигурация $Na^+ \to Cl^-$ и доля конфигурации Na : Cl с общими электронами составляет лишь несколько процентов. Наоборот, в CH_4 можно пренебрегать резонансом ковалентной конфигурации CH_4 с ионной $C^{4-} \leftarrow (H^+)_4$, так как доля последней очень мала.

Не имея возможности рассмотреть здесь важные и разносторонние применения представлений о резонансе в органической химии*, ограничимся примером бензола. Своеобразные свойства ароматического шестичленного кольца давно привлекали внимание химиков, но не могли быть достаточно безупречно переданы ни одной из многочисленных предложенных формул строения бензола.

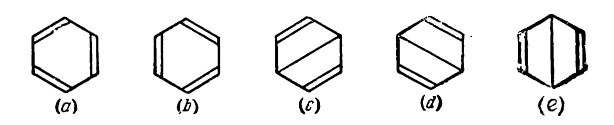
Последние можно свести к следующим четырем типам, которые согласуются со спектральными и рентгенографическими данными о плоском симметричном строении бензольного кольца и с четырехвалентностью атомов углерода в нем.



Наиболее хорошо отвечает химическим данным формула Кекуле, но она не объясняет ни исключительной стабильности бензола (в противоположность олефинам с такими же сопряженными двойными связями), ни отсут-

* К этому и следующему параграфу см. особенно книгу Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной, Химическая связь и строение молекул, 1946.

ствия изомеров для орто-двузамещенных производных бензола. Последнее пытались объяснить осцилляцией двойных связей между структурами (*a*) и (*b*):



На самом же деле здесь имеет место резонанс между всеми 5 структурами (*a*)—(*e*) с преобладанием обеих структур Кекуле. Резонансная энергия равна 35 *ккал/моль*, из которых 28 *ккал/моль* приходятся на резонанс между (*a*) и (*b*) и 7 *ккал/моль* на резонанс между тремя структурами (*c*), (*d*) и (*e*) Дьюара, которые энергетически менее выгодны (большое расстояние между атомами углерода в диагональной связи) и поэтому вносят меньшую долю в резонансную энергию*. В результате резонанса все связи становятся равнозначными и средними между ординарными и двойными (строение, близкое к формуле Тиле). Сравнительно большая резонансная энергия укрепляет связь и сообщает бензолу характерную для него малую реакционную способность. Расстояние С—С, равное 1,39 Å,—тоже промежуточное между расстояниями в ординарной (1,54 Å) и двойной (1,33 Å) связях. При замещениях, уменьшающих возможности для резонанса, значительно увеличивается реакционная способность.

Резонансная энергия равна, например, 75 *ккал/моль* для нафталина, 105 *ккал/моль* для антрацена, 43 *ккал/моль* для пиридина. Эти числа, возможно, несколько преувеличены.

Резонансная энергия большого числа сложных органических соединений была вычислена в последние годы Я. К. Сыркиным и М. Е. Дяткиной.

180. Направленные валентности. Одна из характерных особенностей ковалентных связей, которая нами до сих пор не рассматривалась, это их способность располагаться в молекуле под определенными углами друг к другу. Этой особенностью не обладают ионные связи, где конфигурация определяется лишь электростатическим взаимодействием ионов, поля которых пространственно симметричны.

Квантово-механический расчет обнаруживает, что на *s*-уровнях электроны имеют сферические облака: поэтому спаривание с ними может происходить в любом направлении. Наоборот, на *p*-уровнях электронные облака вытянуты и присоединение происходит в направлении их осей. В случае если атом имеет два неспаренных *p*-электрона, то оси их облаков перпендикулярны друг к другу и поэтому в соединениях типа AB_2 угол *BAB* близок к 90° (рис. 83, *a*). В случае трех *p*-электронов все три оси перпендикулярны друг к другу (направлены вдоль координатных осей), так что соединения типа AB_3 имеют пирамидальные молекулы с ато-

---

* Из табл. 24 находим для 6(С—Н)+3(С—С)+3(С=С) энергию 1005 *ккал/моль*, на 35 *ккал/моль* меньше термохимической величины для $6С_{газ}+6Н=С_6Н_{6газ}$.

мом A в вершине, атомами B в плоскости основания и углами *BAB*, близкими к 90° (рис. 83, *б*).

Структурное исследование оптическими и рентгеноскопическими методами это подтверждает:

	H_2S	H_2O	PCl_3	PBr_3	$SbCl_3$	NH_3
Угол...	92°	105°	101°	100°	104°	108°

Увеличение (сравнительно с прямым) угла зависит от двух причин. Частично ионный характер связей ведет к появлению у атомов B электрического заряда, из-за которого они взаимно отталкиваются. Кроме того, причиной отталкивания могут быть

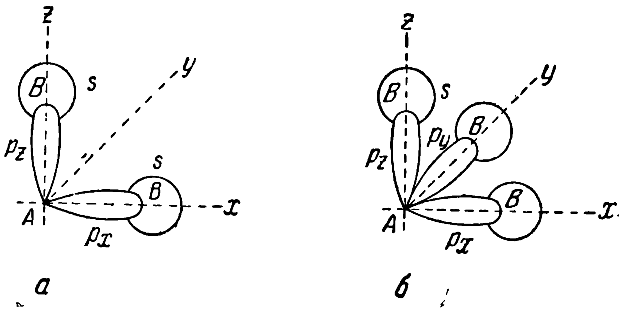


Рис. 83. Схема направленных валентностей.

параллельно ориентированные спины. Этот квантово-механический эффект часто (например у H_2O) играет наибольшую роль.

Особо должен быть рассмотрен четырехвалентный атом углерода, у которого в валентном состоянии имеются один *s*-электрон и три *p*-электрона, способные присоединять четыре электрона других атомов (табл. 23). Из сказанного выше можно заключить, что, например, в CH_4 три C—H-связи с *p*-электронами должны располагаться под прямым углом, а четвертая C—H-связь с *s*-электроном имеет произвольное направление. В действительности это не так. В первых двух рядах периодической системы *s*-уровни и *p*-уровни в одной и той же оболочке энергетически почти одинаковы и при образовании молекулы все 4 электрона переходят на комбинированный уровень *sp*, который мы назовем *q*-уровнем (гибридный уровень). При этом все четыре электрона становятся совершенно равноценными и, как обнаруживает расчет, их электронные облака имеют оси, симметрично расположенные в пространстве, т. е. они направлены к углам правильного тетраэдра (109°28′). Этот вывод точно совпадает с хорошо известными и широко подтвержденными стереохимией представлениями Вант-Гоффа (1874) о тетраэдрическом строении соединений углерода.

В более высоких периодах в связи принимают участие также *d*-электроны. Их гибридизация с *p*- и *s*-электронами ведет к валент-

ностям, направленным к вершинам квадрата у $Ni(CN)_4^{--}$, $PtCl_4^{--}$ и др., к вершинам октаэдра у $Co(NO_3)_6^{+++}$, $PdCl_6^{--}$ и т. д., опять-таки в полном согласии со стереохимическими данными и с координационной теорией комплексных соединений*.

Рассмотрим теперь строение двойных и тройных связей с точки зрения направления валентностей. Так как электронные облака p-электронов направлены под углом друг к другу (прямым в случае одних лишь p-электронов, тетраэдрическим при гибридизации их с s-электронами или иным при гибридизации с d-электронами), то две p—p-связи в C=C не могут иметь совпадающих направлений. Если одна из них образована электронными облаками, ось которых совпадает с линией, соединяющей оба атома углерода, то другая образована электронными облаками, оси которых перпендикулярны к ней. Первую мы назовем σ-связью, а вторую π-связью. Очевидно, что σ-связь могут давать спаренные s—s-, s—p- и p—p-электроны, но π-связь— лишь спаренные p—p-электроны, так как для ее образования оба компонента должны иметь направленные электронные облака.

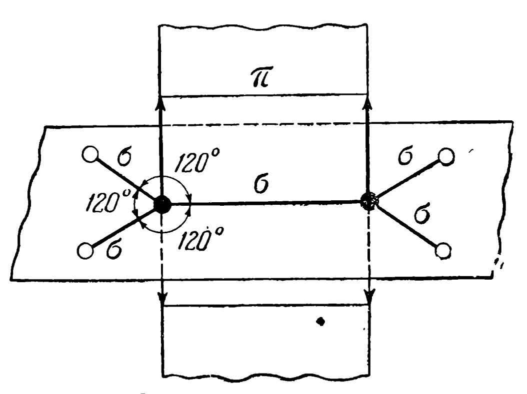


Рис. 84. Строение молекулы этилена.

Для этилена, как показывает расчет, наиболее устойчива пространственная конфигурация, изображенная на рис. 84. Все атомы лежат в одной плоскости. В ней же лежат все σ-связи между C—H и C—C. Перпендикулярно к этой плоскости направлена π-связь между атомами углерода, образующая вторую половину двойной связи. Равноценность трех σ-связей около каждого C позволяет приписать углам между ними величину $2\pi/3 = 120°$.

В ацетилене тройная связь C≡C делится между одной σ-связью по оси молекулы и двумя π-связями, перпендикулярными к ней и друг к другу (рис. 85). Четвертая связь атома углерода, σ-связь C—H, находится в плоскости молекулы и образует угол $2\pi/2 = 180°$ с осью C—C, т. е. ее направление совпадает с последней. Аналогичное строение имеет молекула N≡N.

σ- и π-связи энергетически неравноценны: вторая более слаба. Поэтому двойная связь (σπ) слабее двух ординарных (σ) и тройная (σππ) слабее трех ординарных—факт, также хорошо известный

* А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, 1945.

в органической химии. Согласно табл. 24 ординарная σ-связь имеет энергию 62,77 *ккал/моль*. Так как энергии С=С- и С≡С-связей равны 101,16 и 128,15 *ккал/моль*, то на долю π-связей приходится от 101,16—62,77=38,39 до ½ (128,15 — 62,77) = = 32,69 *ккал/моль*.

Поскольку σ-связь образована электронными облаками, симметричными относительно оси С—С, то она допускает свободное или, в случае стерических влияний, более или менее затрудненное вращение обеих половинок (например, обеих CH_3-групп в этане) вокруг этой оси. При двойной или тройной связи π-связи нарушают эту осевую симметрию и препятствуют такому вращению. Наличие свободного вращения вокруг С—С-оси и отсутствие такого вращения вокруг С=С- и С≡С-осей было давно допущено в органической химии для объяснения отсутствия или наличия некоторых изомеров. Оно подтверждается также термодинамическими данными (§ 322).

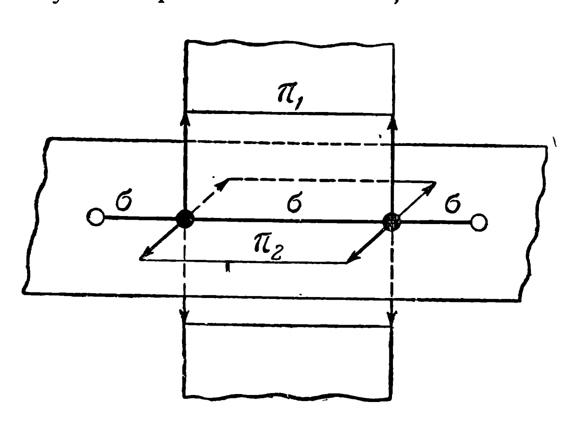


Рис. 85. Строение молекулы ацетилена.

Вышеизложенное представление о строении ковалентных молекул с четырехвалентным углеродом можно свести к трем возможным состояниям атома углерода в этих соединениях:

1) четыре σ-связи с тетраэдрическими углами (109°28′), например, в CH_4 или CCl_4, или C_2H_6;

2) три σ-связи под углами 120° в плоскости молекулы и одна π-связь, перпендикулярная к ней, составляющая часть двойной связи; например, в $H_2C{=}CH_2$;

3) две σ-связи под углами 180° в плоскости молекулы и две π-связи, перпендикулярные друг к другу и к направлению σ-связей (одна из них лежит в плоскости молекулы); например, в HC≡CH.

В молекуле бензола атомы углерода находятся в состоянии (2). Каждый из них имеет три σ-связи под углом 120° в плоскости кольца и одну π-связь, перпендикулярную к ней (рис. 86). Эти π-связи непрерывно перераспределяются между разными парами соседних углеродных атомов, осуществляя все 5 резонирующих между собой структур, перечисленных в предыдущем параграфе.

В бензольном кольце углы C⟨C⟩C как раз отвечают нормальному углу в 120° для трех σ-связей. В пятичленном кольце угол равен 108°, а в восьмичленном он равен 135°. Такая деформация нормального угла требует затраты энергии и уменьшает стойкость этих колец по сравнению с бензольным.

В алифатических соединениях с ординарными связями —C—C—C— строение, согласно рентгеноскопическим данным, находится в согласии с изложенными выше теоретическими соображениями: молекулы образованы из зигзагообразных цепочек с тетраэдрическими углами

```
 \   C   /
  \ / \ /
   C   C.
```

181. Водородная связь. Своеобразный вид ионной связи встречается в соединениях водорода с сильно отрицательными F, O и, в меньшей степени, с N. В ионе HF_2 водород связывает оба атома фтора не двумя ковалентными связями (он не может иметь больше одной такой связи), а

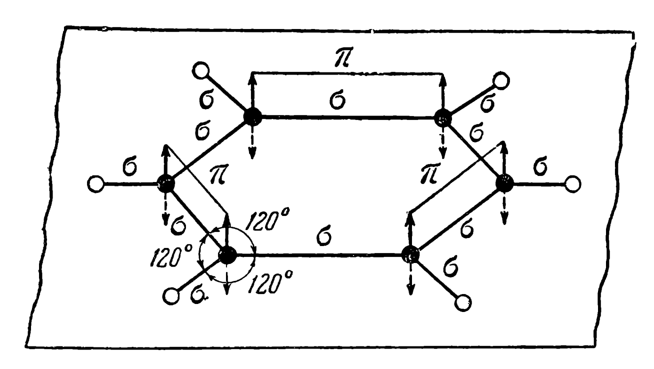


Рис. 86. Строение молекулы бензола.

электростатическим взаимодействием малого протона (H^+) с ионами F^-. Сильно электроотрицательный атом F отнимает электрон от атома H и последний превращается в H^+, способный своим зарядом довольно прочно связать второй F^-. Это ведет к *водородной связи* $X^- ... H^+X^-$, которую также называют водородным мостиком. Она сравнительно слаба (порядка 5—10 *ккал/моль*), но достаточна для того, чтобы объяснить аномально высокие температуры плавления и кипения у HF (по сравнению с HCl, HBr и HJ), у H_2O (по сравнению с H_2S, H_2Se и H_2Te) и, в меньшей степени, у NH_3 (по сравнению с PH_3, AsH_3 и SbH_3). Она же объясняет хорошо известную химикам склонность к ассоциации у молекул, содержащих HF- или OH-группы, и как следствие отсюда, высокую диэлектрическую постоянную таких соединений (см. табл. 18).

Например, во льду, воде или спиртах полимеры имеют строение, показанное на рис. 87, где пунктиром обозначена водородная связь. В воде последняя имеет энергию 4,5 *ккал/моль* и разрывается при испарении. В

```
                R
                |
        ....O.
   ...H       H...   ...H...
....O/          \..O/
    |              |
    R              R
```

Рис. 87.

уксусной кислоте из-за резонанса с другими структурами она на 50% больше, так что димер

$$H_3C-C\begin{matrix}\nearrow O-H\cdots\cdots O\searrow\\ \searrow O\cdots\cdots H-O\nearrow\end{matrix}C-CH_3$$

сохраняется и в парах. Водородная связь играет еще бо́льшую роль в HF, образующем ряд стойких полимеров $(HF)_n$ до шестичленного кольца и выше.

Другие галоиды, кроме фтора, и высшие гомологи кислорода и азота не образуют водородной связи, так как электростатическое притяжение сильно ослаблено большими размерами их атомов.

Известно также много примеров внутримолекулярной водородной связи, например у *о*-нитрофенола и метилсалицилата

O—H ····· O   O — H ····· O
(бензольное кольцо)—N=O   (бензольное кольцо)—C(=O)—CH₃

Она сообщает им свойства, резко отличные от свойств мета- и пара-изомеров, в которых она отсутствует. Одним из характерных признаков водородной связи являются смещения или исчезновение полос OH в инфракрасных спектрах.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

Химическая термодинамика

ГЛАВА VII

Первое начало термодинамики*

А. Формулировка первого начала

182. Содержание и значение термодинамики. В термодинамике рассматриваются процессы, прямо или косвенно связанные с тепловыми явлениями. К ним относятся в числе прочих важнейшие для техники разнообразные процессы, происходящие в тепловых машинах (рассмотрению которых посвящена *техническая термодинамика*), и химические процессы. Применение термодинамики к химическим процессам составляет предмет *химической термодинамики*, одного из наиболее важных и мощных методов физико-химического исследования. Основные ее положения излагаются в следующих главах. Однако отчетливое понимание химических приложений термодинамики требует знания общих ее основ; ниже им также уделено значительное место.

Вся термодинамика построена на двух началах, представляющих собой широкое обобщение векового опыта; их правильность подтверждается совпадением с опытом всех многочисленных след-

---

* Для углубленного изучения практики термодинамического метода, особенно в применении к растворам, следует рекомендовать монографию Г. Н. Льюиса и М. Рендала, Химическая термодинамика, 1936. Строгое изложение термодинамики читатель найдет в трудах: М. Планк, Термодинамика, 1935; И. Д. Ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм, Курс термостатики, 1936; Э. Гуггенгейм, Современная термодинамика, 1941; к ним нужно приступать лишь после достаточного знакомства с основами этой науки. Интересное критическое освещение термодинамики дал К. А. Путилов, Лекции по термодинамике, 1939.

Из других многочисленных более элементарных руководств, имеющих каждое свои особенности, преимущества и недостатки, следует отметить: Ч. Н. Гиншельвуд, Термодинамика, 1933; Ж. Р. Партингтон и А. В. Раковский, Курс химической термодинамики, 1932; Б. Улих, Химическая термодинамика, 1933; А. Ф. Капустинский, Термодинамика химических реакций и ее применения в металлургии, 1933; Г. Лоренц, Лекции по термодинамике, 1941. Обширный экспериментальный и исторический материал содержит III т. Курса физики О. Д. Хвольсона.

ствий из них. Оба эти начала не могут быть доказаны одним лишь теоретическим путем с помощью законов из других областей физики или каких-либо других положений, посторонних самой термодинамике. Этих начал достаточно для построения основ термодинамики и разнообразных ее приложений. Дополнением к ним служит *теорема* (тепловой закон) *Нернста*, которая не может быть выведена из обоих начал, но может быть обоснована с помощью квантовой теории. Она необходима для доведения задач химической термодинамики до числовых результатов.

Каждое из этих положений имеет самостоятельную теоретическую и практическую ценность, но только их совместное применение дает достаточно полное описание химических процессов.

Простота и удобство применения термодинамики к химии заключается в том, что ее положения не зависят от состояния и степени правильности наших знаний о строении веществ и о внутреннем механизме химических процессов. Для термодинамики нужно лишь знание начального и конечного состояния системы, а также тех внешних условий, в которых протекает процесс. Благодаря этому можно было установить достоверные и незыблемые законы химических реакций гораздо раньше, чем стал известен их механизм, и независимо от изменений взглядов на этот механизм.

В этом формальном методе рассмотрения химических явлений кроются, однако, и слабые стороны термодинамики. Ее формализм ограничивает область вопросов, которые она способна разрешить. Обширный круг вопросов, связанных с изучением течения процессов во времени (учение о скоростях химических реакций), целиком исключается из термодинамики, в уравнения которой время не входит*. Не имея дела с внутренним строением вещества, термодинамика ничего не может дать также для объяснения валентности, промежуточных стадий химических реакций и т. д. Все это, конечно, не умаляет значения термодинамического метода, роль которого в химии исключительно велика, а лишь ставит границы его применимости.

По мере развития теоретической химии термодинамика все больше дополнялась данными, основанными на строении материи и на механизме химических процессов. Только с помощью этих дополнительных данных, строго говоря, выходящих за рамки классической термодинамики, могли быть достигнуты огромные современные успехи в применении термодинамического метода к химическим равновесиям и другим проблемам. Без них применение термодинамических уравнений не могло бы быть доведено до конкретных для каждого случаях числовых решений.

---

* См., однако, о применении термодинамики к кинетике в методе переходного состояния (§ 576).

183. Закон эквивалентности. Термодинамика основана, как указывалось, не на отвлеченных логических представлениях, а на опытных фактах. Поэтому в основу первого начала термодинамики надо положить результаты непосредственного опыта. Выбор между многочисленными и разнообразными опытными данными, с помощью которых может быть обосновано первое начало, до известной степени произволен, и разные авторы делают его по-разному. Это ведет к разным формулировкам первого начала, которые все эквивалентны одна другой: приняв одну из них, можно из нее однозначно вывести все остальные.

Исходя из соображений наиболее легкой и точной проверки, целесообразно в основу первого начала термодинамики положить совершенно достоверный *закон эквивалентности* различных форм энергии: *разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных, всегда одинаковых соотношениях.* Эти соотношения остаются постоянными со всей доступной опыту точностью, независимо ни от способа превращения, ни от прибора, в котором оно происходит.

Закон эквивалетности был уже рассмотрен в § 1. В дальнейшем мы его будем рассматривать как формулировку первого начала термодинамики и увидим, что остальные формулировки могут быть получены из него в виде непосредственного и однозначного следствия. Величины эквивалентов для разных форм энергии приведены на стр. 478.

184. Закон сохранения энергии. Из закона эквивалентности следует *закон сохранения энергии*, также рассмотренный в § 1. Действительно, если бы, например, в замкнутой системе, первоначально содержащей энергию в количестве q калорий, в результате какого-либо процесса внутри этой системы энергия могла бы измениться до q' калорий, то, превращая ее в работу, мы получили бы до такого процесса 426,8 q *кгм* работы,а после него 426,8 q' *кгм*. Иначе говоря, некоторый запас энергии мог бы быть превращен в разные количества работы, что противоречит закону эквивалентности. Таким образом, с необходимостью следует, что $q=q'$, т. е. что количество энергии в замкнутой системе остается неизменным независимо от происходящих в этой системе процессов.

В § 1 было показано, что, обратно, приняв за основу закон сохранения энергии, можно из него непосредственно вывести закон эквивалентности.

Рассматриваемый ниже основной термохимический закон, открытый Г. И. Гессом в 1840 г., представляет собой в сущности первую формулировку первого начала термодинамики в применении к специальному случаю химических реакций.

185. Невозможность вечного двигателя. Закон сохранения энергии приводит к невозможности построить машину, которая

вечно двигалась бы с преодолением неизбежного трения движущихся частей или давала бы полезную работу без затраты энергии извне. Под полезной работой здесь надо подразумевать работу, которая могла бы быть использована в качестве источника движения.

Невозможность существования вечного двигателя (perpetuum mobile) *первого рода** *с преодолением трения или с совершением полезной работы* следует из того, что, изолировав его от окружающей среды, мы наблюдали бы накопление энергии в изолированной части без притока энергии извне; это противоречило бы закону сохранения энергии.

На протяжении веков делались бесчисленные неудачные попытки изобрести вечный двигатель. Богатый опыт, накопленный в этом направлении, не оставляет сомнений в правильности закона сохранения энергии и привел к тому, что научные и патентные учреждения всех стран давно отказались от рассмотрения каких бы то ни было проектов вечных двигателей.

Бесцельно искать путей к получению даровой полезной работы без затраты на это эквивалентного количества энергии. Одна из насущных задач техники заключается не в таких бесплодных поисках, а в достижении возможно более полного превращения затраченной энергии в полезную работу. Если при этом энергия черпается из теплоты химических или других процессов, то степень полноты ее превращения в полезную работу ограничивается вторым началом термодинамики.

Непрерывное движение электронов вокруг атомных ядер или планет вокруг солнца не противоречит принципу невозможности вечного двигателя: такое движение не сопровождается ни трением, ни совершением внешней работы.

186. Внутренняя энергия. Из разных форм энергии для характеристики химических процессов особенно важна та энергия, которая в скрытой форме заключена в каждом теле и имеет своей причиной взаимодействие и движение масс и зарядов молекул, атомов и их составных частей. Эта энергия называется *внутренней*.

Количество внутренней энергии зависит не только от массы и природы тела, но и от его состояния, т. е. от внешних условий, в которых это тело находится. Из этих внешних условий мы не будем принимать во внимание ни состояния покоя или движения тела в целом, ни его электризацию, намагничивание, освещение и т. д. Все эти факторы учитываются физикой и дают добавочные слагаемые к внутренней энергии, которые обычно легко найти. Учитывать их мы не будем, так как они обычно не затрагивают непосредственно сущности химических процессов. Мы будем их считать неизменными или мало влияющими на внутреннюю энергию.

---

* С невозможностью вечного двигателя второго рода мы познакомимся в связи со вторым началом термодинамики (§ 232).

Зато существенное значение имеют объем тела v, давление p, которому оно подвержено, и его температура T. Эти три *переменных состояния* однозначно определяют термодинамическое состояние тела и изменяются в большей или меньшей степени при любом физико-химическом процессе.

Как известно, все эти три переменных не могут изменяться независимо одна от другой, но связаны между собой определенной зависимостью—*уравнением состояния* $f(p, v, T)=0$. Вид этого уравнения меняется от случая к случаю (например уравнение $pv=RT$ для идеальных газов, уравнение Ван-дер-Ваальса для реальных газов и т. д.). Общая форма его еще не найдена.

Внутренняя энергия U зависит не только от природы вещества, но и от переменных состояния, т. е.

$$U=F(p, v, T)$$

Зависит она еще, конечно, и от количества взятого вещества. Условимся в дальнейшем относить ее к одной граммолекуле* и измерять в калориях.

При изменении состояния тела или системы изменяется и их внутренняя энергия, которая или увеличивается притоком энергии извне, или уменьшается, переходя в окружающее пространство в виде теплоты, работы и т. д. Если в первоначальном состоянии *1* внутренняя энергия была U_1, а в конечном состоянии *2* она стала U_2, то величина $\Delta U=U_2-U_1$ называется *изменением* (приращением) *внутренней энергии*. Именно эти изменения, а не абсолютные величины внутренней энергии, рассматриваются в термодинамике.

Из первого начала непосредственно следует, что при переходе из любого состояния *1* в любое состояние *2* изменение внутренней энергии ΔU всегда одно и то же, независимо от пути и способа перехода.

Действительно, если бы величины $\Delta U'$ и $\Delta U''$ при двух путях перехода были различными, то, изолируя систему и переводя ее из состояния *1* в состояние *2* одним путем, а затем обратно в состояние *1* другим путем, мы имели бы выигрыш или потерю энергии $\Delta U'-\Delta U''$, ничем не компенсированные, а это было бы нарушением закона сохранения энергии. Таким образом, *изменение внутренней энергии тела или системы при любом процессе не зависит от пути этого процесса, а зависит лишь от начального и конечного состояний.*

Это еще одна формулировка первого начала. Из нее далее следует, что каждому состоянию соответствует определенная величина внутренней энергии, независимо от того, каким путем это

* Соответственно этому будем в большинстве случаев пользоваться молярным объемом v (в отличие от общего объема V), специально это не оговаривая.

состояние было достигнуто, т. е. *внутренняя энергия есть однозначная функция состояния.*

Переходя к бесконечно малым процессам, надо отметить, что величина dU имеет те же свойства, что и ΔU: она не зависит от пути изменения системы. Диференциалы, обладающие этим свойством, в математике называются полными. Таким образом, *dU есть полный диференциал от переменных состояния.*

Значение этой последней, на первый взгляд мало продуктивной формулировки первого начала видно из следующего.

Как было сказано, U есть функция трех переменных состояния. Так как они связаны между собой уравнением состояния, то любая пара из них определяет третью. Таким образом, U однозначно определяется любой парой x, y из переменных p, v и T. Как и любую бесконечно малую функцию двух независимых переменных, величину dU можно представить в виде

$$dU = A\,(x,\,y)\,dx + B\,(x,\,y)\,dy \tag{a}$$

причем в общем случае коэфициенты A и B остаются неопределенными, так как dU может зависеть от пути процессов.

Если мы, однако, примем, что dU есть полный диференциал, то эта неопределенность устраняется, поскольку для полного диференциала математика дает соотношение

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \tag{b}$$

Этим определяется количественная связь между коэфициентами $A\,(x, y)$ и $B\,(x, y)$, имеющими вполне реальное физическое значение; например, при $x = T$ и $y = v$, имеем $dU = A\,dT + B\,d\,v$. Если объем не меняется, то $dU = A\,dT$. Очевидно, что A—это величина, называемая *теплоемкостью при постоянном объеме* (C_v), так как она определяет приращение запаса энергии тела при нагревании в случае, когда $v = \text{const}$. Если, наоборот, T неизменно, то $dU = B d\,v$, т. е. B есть *объемный коэфициент изменения энергии тела при его расширении.* Согласно (b)

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = \frac{\partial B}{\partial T}$$

Развитие этого метода можно найти в любом подробном курсе термодинамики. Некоторые его применения даются далее (§ 258).

187. Уравнение первого начала. Изменение внутренней энергии может происходить за счет перехода некоторого количества теплоты q от системы в окружающее пространство или наоборот, и за счет работы A, совершаемой системой или получаемой ею. Условимся в дальнейшем брать величину теплоты со знаком плюс, если она получается системой извне, и работу со знаком плюс, если ее совершает система. Согласно сказанному выше ΔU берется со знаком плюс, если процесс $1 \to 2$ сопровождается приращением внутренней энергии системы ($U_2 > U_1$).

Из первого начала следует, что всегда

$$\Delta U = q - A \tag{81}$$

Для бесконечно малого изменения состояния все энергетические эффекты будут также бесконечно малыми, и в этом случае

$$dU = dq - dA \tag{82}$$

Оба эти соотношения (по существу идентичные) представляют наиболее удобные для физической химии математические выражения первого начала термодинамики, к которым в дальнейшем придется часто прибегать.

Для пояснения смысла уравнения (81) рассмотрим два примера, которые дальше будут более детально исследованы.

а) Жидкость обладает меньшей внутренней энергией, чем ее пар. Поэтому при испарении должна быть поглощена энергия $+\Delta U$, соответствующая этой разности. Она черпается из окружающей среды в виде теплоты, поглощение которой необходимо для испарения. Если испарение ведется в закрытом сосуде, то поглощается теплота $q=\Delta U$, так как не совершается работа, но если испарение ведется в цилиндре с поршнем, то поднятие последнего совершает работу $+A$ и теплоты должно поглотиться больше, а именно $q=\Delta U+A$.

б) Сумма U_1 внутренних энергий одного грамматома углерода и одного моля кислорода больше внутренней энергии U_2 одного моля CO_2. Поэтому при реакции $C+O_2=CO_2$ (горение углерода) освобождается энергия $\Delta U=U_2—U_1$, которая расходуется на нагревание среды (теплота q) и на работу A (расширение газов от нагревания; механическая работа, доставляемая паровой машиной, и т. д.). При горении углерода в печи слагаемые q и A иные, чем при горении его в топке парового котла, но всегда выделенная теплота $—q$ и совершенная работа $+A$ в сумме равны уменьшению внутренней энергии $—\Delta U$, т. е. $—\Delta U=—q+A$, в согласии с (81).

В то время как согласно первому началу dU всегда есть полный диференциал, его слагаемые dq и dA, каждое в отдельности, зависят от пути процесса и поэтому могут не быть полными диференциалами. Лишь в рассматриваемых ниже предельных случаях (обратимые процессы) не только разность $dq—dA$, но и каждая из этих величин в отдельности имеют свойства полного диференциала.

Б. Термодинамические процессы

188. Работа расширения. За исключением специального случая процессов, происходящих при неизменном объеме (называемых *изохорическими*), часть энергии расходуется на работу, связанную с расширением системы, т. е. на преодоление внешнего давления (или, наоборот, энергия системы увеличивается за счет ее сжатия).

Как доказывается в гидродинамике, изменение объема на dv при внешнем давлении p сопровождается работой

$$dA = p\,dv \tag{83}$$

В согласии с принятой выше системой знаков, работа положительна, если $dv > 0$, так как при расширении совершается работа и, наоборот, на сжатие нужно затратить работу. Для конечного расширения от v_1 до v_2

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv \tag{83a}$$

Вычисление работы расширения не представляет затруднений, если известна зависимость p от v, т. е. уравнение состояния расширяющегося тела, или если расширение происходит при постоянном давлении (*изобарический процесс*). В последнем случае, как непосредственно следует из (83а),

$$A = p\,\Delta v \tag{84}$$

где $\Delta v = v_2 - v_1$ — приращение объема, положительное при расширении ($v_2 > v_1$) и отрицательное при сжатии ($v_2 < v_1$).

Во многих основных задачах термодинамики работа расширения есть единственный вид работы, совершаемой системой. В этих случаях основное уравнение (81) первого начала принимает вид

$$\Delta U = q - \int_{v_1}^{v_2} p\,dv \tag{81a}$$

или для бесконечно малого процесса

$$dU = dq - p\,dv \tag{82a}$$

В этих уравнениях внутреннюю энергию и теплоту обычно выражают в калориях. В тех же единицах должна быть выражена и работа расширения. Если выражать, как обычно, давление в атмосферах и объем в литрах, то работа расширения выражается в литр-атмосферах. Для перехода к калориям надо иметь в виду, что

$$1\ \textit{л-ат} = 24{,}21\ \textit{кал}_{(15^\circ)}$$

Следует, однако, отметить, что в только что рассмотренных соотношениях p есть внешнее давление, в то время как в уравнении состояния p есть внутреннее давление. Оба равны лишь в том случае, когда расширение или сжатие протекает достаточно медленно для того, чтобы давление в системе в любой момент лишь бесконечно мало отличалось от внешнего давления, т. е. чтобы в отношении давления состояние системы всегда лишь бесконечно мало отличалось от равновесия с окружающим пространством. В большинстве обычных задач это условие в большей или меньшей степени соблюдено. При слишком быстром расширении (например при взрыве) давление внутри системы изменяется неконтролируемым образом и точное вычисление работы расширения, которая меньше, чем в первом случае, становится невозможным обычными способами. Такие случаи ниже рассматриваться не будут (см. также § 235).

189. Некоторые частные случаи. Рассмотрим несколько особо важных частных случаев течения термодинамических процессов.

I. *Изохорический процесс*, протекающий в замкнутом пространстве при $v=\text{const}$. В таком процессе, очевидно, отсутствуют расширение ($dv=0$) и связанная с ним работа. Согласно (81) и (82)

$$\Delta U = q_v \quad \text{или} \quad dU = dq_v$$

т. е. все изменение внутренней энергии обращается в теплоту, выделяющуюся при процессе (или, наоборот, вся поглощенная теплота тратится на приращение внутренней энергии).

II. *Изобарический процесс*, протекающий при $p=\text{const}$. Этот случай был уже рассмотрен выше. Для него справедливы общие выражения (81) и (82) со значениями работы расширения (83) и (84).

III. *Адиабатический процесс*, когда система изолирована от теплообмена с окружающим пространством. В этом случае $q=0$

$$\Delta U = -A \quad \text{или} \quad dU = -dA$$

т. е. все уменьшение внутренней энергии тратится на работу (в простейшем случае—на внешнюю работу расширения) или все ее увеличение получается за счет работы, совершенной над системой.

IV. *Цикл*. Если после ряда превращений система возвращается в первоначальное состояние, то процесс называется *замкнутым циклом*. Так как внутренняя энергия однозначно определяется состоянием, то для такого процесса $U_2=U_1$ и $\Delta U=0$, или

$$q = A \quad \text{или} \quad dq = dA$$

т. е. вся затраченная на цикл теплота расходуется на совершение работы или, наоборот, вся выделенная теплота возникает за счет работы, совершенной над системой.

Разнообразные тепловые машины работают периодически и совершают циклы. Поэтому рассматриваемый частный случай имеет особенно большое значение. Не следует, однако, полагать, что такие машины могут превращать всю сообщенную им теплоту в работу. Это могло бы быть, если бы совершаемые ими циклы не сопровождались никакими изменениями в окружающем пространстве. В соотношении $q=A$ надо учесть не только тепловые процессы и работу в машине, но и в окружающей ее среде. Второе начало термодинамики утверждает, что такие машины не могут превращать теплоту в работу без того, чтобы одновременно с этим не произошли энергетические изменения в окружающей среде, на которые расходуется часть теплоты.

V. *Изолированная система*. Если система изолирована от внешнего пространства стенками, не пропускающими теплоту и не

позволяющими системе совершать работу или получать ее извне, то $q=0$ и $A=0$. Для такой изолированной системы

$$\Delta U=0 \quad \text{или} \quad dU=0$$

иначе говоря, $U=\text{const}$, т. е. запас энергии изолированной системы остается постоянным, в согласии с законом сохранения энергии.

190. Применение к идеальным газам. Уравнения термодинамики приобретают особенно простую форму в применении к идеальным газам благодаря тому, что последние подчиняются простому уравнению состояния $pv=RT$, позволяющему связать три переменные p, v и T между собой.

Работа расширения идеального газа зависит от того, каким образом это расширение происходит. Три случая имеют для нас особенный интерес.

I. *Изобарическое расширение* ($p=\text{const}$). Расширение газа в этом случае достигается повышением температуры. Подставляя в (84) $v_1=RT_1/p$ и $v_2=RT_2/p$, получаем

$$A_p=R\cdot\Delta T \tag{85}$$

где $\Delta T=T_2-T_1$ — приращение температуры.

II. *Изотермическое расширение* ($T=\text{const}$). Расширение газа здесь связано с уменьшением давления. Подставляя $p=RT/v$ в (83а) и вынося постоянные R и T за знак интеграла, получаем

$$A_T=\int\limits_{v_1}^{v_2}\frac{RT}{v}\,dv=RT\ln\frac{v_2}{v_1}$$

Из уравнения состояния следует, что для идеального газа при $T=\text{const}$ молярные объемы обратно пропорциональны давлениям или концентрациям ($c=1/v$). Поэтому

$$A_T=RT\ln\frac{v_2}{v_1}=RT\ln\frac{p_1}{p_2}=RT\ln\frac{c_1}{c_2} \tag{86}$$

III. *Изотермично-изобарическое расширение* ($p=\text{const}$, $T=\text{const}$). В обычных условиях невозможно изменить объем газа без одновременного изменения его давления или температуры. Однако если в газе происходит химическая реакция, то такое изменение возможно. Например, заключим один моль N_2O_4 в цилиндр с поршнем, уравновешиваемым постоянным давлением атмосферы. Если произойдет реакция $N_2O_4=2NO_2$ при постоянной температуре, то один моль N_2O_4 превратится в два моля NO_2 и объем увеличится вдвое при том же давлении. Если до реакции число молей газообразных веществ было ν_1, а после нее оно стало ν_2, то при постоян-

ных p и T объемы $V_1 = \nu_1 RT/p$ и $V_2 = \nu_2 RT/p$. Заменяя выражение (85), справедливое лишь для одного моля, общим выражением $A = p\,(V_2 - V_1)$, где $V = \nu v$ есть общий объем, находим:

$$A_{p,T} = \Delta\nu \cdot RT \tag{87}$$

где $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$ есть приращение числа молей в результате реакции (в приведенном примере $\Delta\nu = 2 - 1 = 1$). В отличие от (85) и (86), относящихся к одному молю, последнее соотношение относится к ν_1 молям реагирующей смеси или ν_2 молям продуктов реакции.

Важный четвертый случай адиабатического расширения будет рассмотрен в § 195.

Для вычисления работы расширения A в калориях надо помнить, что $R = 1{,}987$ *кал/град*. В выражении для изотермического расширения удобно заменить натуральный логарифм десятичным, умножив на модуль 2,3026. Это дает $R \ln \ldots = 2{,}3026 \cdot 1{,}987 \lg \ldots = 4{,}575 \lg \ldots$ или

$$A_T = 4{,}575 \cdot T \lg \frac{v_2}{v_1} = 4{,}575 \cdot T \lg \frac{p_1}{p_2} = 4{,}575 \cdot T \lg \frac{c_1}{c_2} \tag{86a}$$

$$A_p = 1{,}987 \cdot \Delta T \tag{85a}$$

$$A_{p,T} = 1{,}987 \cdot T\Delta\nu \tag{87a}$$

191. Закон Джоуля. Если при постоянной температуре изменять объем или давление идеального газа, то его внутренняя энергия остается постоянной. Иначе говоря

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$$

т. е. *внутренняя энергия идеального газа есть функция одной лишь его температуры*. Этот закон, найденный Джоулем (1843) опытным путем, может быть теоретически получен из второго начала термодинамики в применении к телам, подчиняющимся уравнению состояния идеального газа (§ 258).

Так как при изотермическом расширении идеального газа его внутренняя энергия остается постоянной ($\Delta U = 0$), то, согласно (81), этот процесс сопровождается тепловым эффектом $q = A_T$, т. е. превращением всей теплоты в работу

$$q = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln \frac{c_1}{c_2} \tag{86b}$$

Реальные газы не следуют закону Джоуля и их изотермическое расширение сопровождается изменением внутренней энергии.

Опыты Джоуля заключались в том, что два сосуда, из которых один был эвакуирован, а другой содержал газ под давлением, помещались в два калориметра и соединялись трубкой с краном. После открывания крана

и выравнивания давления первый сосуд приобретал приблизительно столько же теплоты, сколько терял второй. Так как при этом никакой внешней работы не совершалось ($A=0$) и тепловой эффект процесса в сумме был приблизительно равен нулю ($q=0$), то, согласно (81), $\Delta U=0$, т. е. внутренняя энергия газа не изменялась при увеличении его объема.

Джоуль и Томсон повторили затем эти опыты в более точных условиях и нашли отступления от закона Джоуля, тем более заметные, чем сильнее газ отступает от идеального состояния. Изотермическое расширение реального газа (в отличие от идеального) сопровождается изменением его внутренней энергии, а следовательно, также и температуры, даже при отсутствии внешней работы (*эффект Джоуля-Томсона*). Большей частью расширение реального газа сопровождается охлаждением, чем пользуются для получения низких температур и для сжижения газов (§ 113), однако существует температура инверсии, выше которой расширение газа сопровождается его нагреванием.

192. Теплосодержание. На практике чаще всего приходится встречаться с процессами, протекающими при постоянном давлении. Рассмотрение таких процессов существенно упрощается введением новой функции

$$H=U+pv \tag{88}$$

называемой *теплосодержанием* (также *энтальпией* или тепловой функцией Гиббса). Название это, получившее всеобщее распространение, не совсем удачно: теплота не содержится как таковая в телах, а является формой передачи энергии от одних тел к другим. Приобретенная телами теплота расходуется на увеличение их внутренней энергии, на совершение работы или на другие энергетические эффекты.

Для изобарического процесса согласно (81) и (84)

$$\Delta U=q_p-p\,\Delta v$$

что можно представить подробнее в виде

$$U_2-U_1=q_p-p\,(v_2-v_1)$$

или

$$(U_2+pv_2)-(U_1+pv_1)=q_p$$

что с (88) дает

$$\Delta H=H_2-H_1=q_p$$

т. е. увеличение теплосодержания равно теплоте, поглощенной при изобарическом процессе.

Так как ΔU и Δv не зависят от пути процесса, то не зависит от него и ΔH: *изменение теплосодержания не зависит от пути изобарического процесса.*

Аналогично этому для изохорического процесса ($\Delta v=0$) согласно (81) и (84) получаем

$$\Delta U=U_2-U_1=q_v$$

Как было показано выше (§ 186), ΔU также не зависит от пути процесса.

В. Теплоемкости

193. Применение первого начала. Рассмотрим сначала однородное тело, которое при изменении термодинамического состояния не претерпевает ни химического превращения, ни перехода в другое агрегатное состояние. При его нагревании или охлаждении изменяется его внутренняя энергия. Из уравнения первого начала

$$dq = dU + dA$$

следует

$$\frac{dq}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{dA}{dT}$$

Величина

$$C = \frac{dq}{dT}$$

представляющая количество теплоты, необходимой для нагревания единицы количества вещества (одного моля) на 1°, называется *теплоемкостью* (молярной).

Величина dq зависит от пути процесса*, поэтому от него также зависит и величина теплоемкости.

Если нагревание производится при постоянном объеме, то $dA=0$ и

$$C_v = \left(\frac{dq}{dT}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \qquad (89)$$

Если нагревание производится при постоянном давлении, то $dA=pdv$ и

$$C_p = \left(\frac{dq}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad (90)$$

или согласно (88)

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad (91)$$

Величина C_v называется *теплоемкостью при постоянном объеме*, а C_p—*теплоемкостью при постоянном давлении.*

Всегда $C_p > C_v$, так как при постоянном давлении теплота расходуется не только на нагревание, но и на работу расширения.

Для разности теплоемкостей (89) и (90) дают

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad (92a)$$

* Поэтому dq может не быть полным диференциалом.

Соответствующие преобразования, которые требуют применения второго начала термодинамики и приведены в § 258, превращают это соотношение в

$$C_p - C_v = T\alpha\beta v_0 p_0 \tag{92b}$$

где $\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ — коэфициент термического расширения и $\beta = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ — термический коэфициент давления.

Формула эта для жидких и твердых тел обычно заменяется эмпирическими зависимостями (§ 210), так как точное экспериментальное определение зависимости α и β от температуры затруднительно.

Для идеальных газов, однако, величина разности C_p—C_v имеет очень простое значение. Для них по закону Джоуля

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \text{и} \quad p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = p\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{p}\right)_p = R$$

Это превращает (92) в

$$C_p - C_v = R = 1{,}987 \textit{ кал/град} \tag{92}$$

если теплоемкости отнесены к одному молю.

Для реальных газов разность C_p—C_v обычно несколько превышает величину R, что в не очень точных расчетах можно не принимать во внимание (§ 201).

Количество теплоты, затрачиваемое на нагревание одного моля вещества от T_1 до T_2, находится интегрированием выражений (89) или (91)

$$q_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v\, dT = \Delta U \tag{93}$$

$$q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p\, dT = \Delta H \tag{94}$$

Интегрирование требует, конечно, знания зависимости теплоемкости от температуры.

194. Зависимость теплоемкости от температуры. Вместо *истинных* теплоемкостей C_v и C_p часто удобнее пользоваться *средними* $\overline{C}_v^{T_1T_2}$ и $\overline{C}_p^{T_1T_2}$ между температурами T_1 и T_2. Они задаются тем условием, что произведение из средней теплоемкости на приращение температуры T_2—T_1 равно действительно поглощенной теплоте

$$q_v = \overline{C}_v^{T_1T_2}(T_2 - T_1) \text{ и } q_p = \overline{C}_p^{T_1T_2}(T_2 - T_1) \tag{93a}$$

Сравнение этих выражений с (93) или (94) дает соотношение между истинной и средней теплоемкостями, справедливое как для C_v, так и для C_p

$$\int_{T_1}^{T_2} C \cdot dT = \bar{C}^{T_1 T_2} (T_2 - T_1) \tag{95}$$

На рис. 88 кривая AB изображает истинную теплоемкость $C=f(T)$ в функции от температуры. Кривая ограничивает площадь,

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C\, dT = [T_1 A B T_2]$$

соответствующую теплоте, затрачиваемой на нагревание от T_1 до T_2. Средняя теплоемкость в данном интервале не зависит от

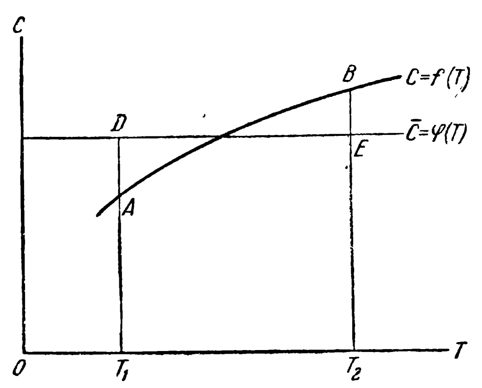


Рис. 88. Средние и истинные теплоемкости.

температуры и изображается горизонтальной прямой DE, выбранной так, что

$$q = T_1 D E T_2 = [T_1 A B T_2]$$

Обычно расчеты ведут от $T_1=0$, давая $T_2=T$ переменные значения. Тогда

$$\int_0^T C\, dT = \bar{C}^{0;T}\, T \tag{95a}$$

Отсюда легко найти $C=f(T)$ по заданной $\bar{C}=\varphi(T)$ или наоборот.

Например, если, как это чаще всего делают, задать истинную теплоемкость степенным рядом

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \ldots$$

где a_0, a_1, a_2,...—эмпирически подобранные коэфициенты, то, согласно (95а), для средней теплоемкости $\overline{C}^{0,T}$ получаем:

$$\overline{C}^{0,T}=\frac{1}{T}\int_0^T CdT=\frac{1}{T}\left(a_0T+\frac{1}{2}a_1T^2+\frac{1}{3}a_2T^3+\ldots\right)=$$

$$=A_0+A_1T+A_2T^2+\ldots$$

где

$$A_0=a_0 \qquad A_1=\frac{1}{2}a_1 \qquad A_2=\frac{1}{3}a_2$$

Такие степенные ряды пригодны лишь в тех областях температуры, в пределах которых находятся опытные данные, послужившие для подбора коэфициентов. В частности, при очень низких температурах ход теплоемкостей не может быть выражен простым степенным рядом. Важный для термодинамических расчетов вопрос о ходе изменения теплоемкостей с температурой рассматривается в следующей главе.

195. Адиабата идеального газа. При адиабатическом расширении или сжатии идеального газа одновременно изменяются как давление и объем, так и температура; поэтому уравнение $pv=RT$, оставаясь справедливым, не может быть, однако, применено для вычисления изменения переменных состояния. Для последней цели оно должно быть заменено уравнением адиабаты, которое можно вывести следующим путем. При адиабатическом расширении, когда $dq=0$, уравнение (82а) обращается в

$$dU+p\,dv=0$$

С другой стороны, согласно (89)

$$dU=C_vdT$$

Исключая из обоих этих соотношений dU, находим для адиабатического процесса

$$dT=-\frac{p\,dv}{C_v} \tag{a}$$

Диференцируя $pv=RT$ и вводя, согласно (92b), $C_p—C_v=R$, получаем

$$p\,dv+v\,dp=R\,dT=(C_p-C_v)\,dT$$

или вместе с (а):

$$dT=\frac{v\,dp}{C_p} \tag{b}$$

Деление (а) на (b) дает

$$\frac{C_p}{C_v}=-\frac{vdp}{pdv}, \quad \text{или} \quad \frac{C_p}{C_v}\cdot\frac{dv}{v}+\frac{dp}{p}=0$$

Положив $C_p/C_v=\varkappa$ и интегрируя, получаем уравнение адиабаты

$$pv^\varkappa=\text{const}$$

Таким образом, при адиабатическом сжатии объем уменьшается медленнее, чем при изотермическом, так как $\varkappa>1$.

Заменяя p через RT/v, получаем уравнение адиабаты в другой форме:

$$T v^{\varkappa-1} = \text{const}$$

а заменяя v через RT/p:

$$T p^{\frac{1-\varkappa}{\varkappa}} = \text{const}$$

Последние два уравнения показывают, что адиабатическое расширение сопровождается охлаждением. Адиабатическое изменение объема газа может быть достигнуто не только заключением его в сосуд со стенками, изолирующими от теплообмена, но и быстрым расширением или сжатием, когда газ при этом не успевает обменяться теплотой с окружающим пространством. В частности, понижение температуры атмосферы с высотой объясняется адиабатическим расширением восходящих токов воздуха, попадающих в области более низких давлений.

Адиабатическое расширение можно использовать для опытного определения отношения $\varkappa$ обеих теплоемкостей. Оно также часто встречается в тепловых двигателях и поэтому играет видную роль в технической термодинамике. В дальнейшем уравнение адиабаты понадобится нам для вычисления результата цикла Карно (§ 236).

Г. Применение первого начала к химическим процессам

196. Тепловые эффекты. Всякие химические изменения в системе сопровождаются выделением или поглощением теплоты. То же происходит и при изменении внутренней структуры составных частей системы, например при изменении агрегатного состояния, аллотропном переходе, растворении и пр. Часть этой теплоты может быть превращена в механическую работу непосредственно или через промежуточный переход ее в электрическую, световую и другую энергию, другая же часть, как показывает второе начало термодинамики, остается в виде теплоты, ни при каких условиях не превращаемой в работу.

В зависимости от условий опыта и свойств системы изменение ΔU внутренней энергии может разным образом распределяться между обоими слагаемыми—теплотой q и работой A. При известных условиях, которые будут рассмотрены ниже в связи со вторым началом термодинамики, процесс дает наибольшую возможную работу A_{max}. Величина A_{max} называется *максимальной работой* процесса, и в случае химических превращений она измеряет величину *химического сродства* реагирующих веществ (§ 241). Обратный переход работы в теплоту не ограничен никакими условиями, и процесс можно всегда вести таким образом, что вся работа превращается в теплоту (например, в адиабатическом калориметре при постоянном объеме).

Наибольшая теплота, которую можно получить при процессах, называется их *тепловым эффектом*. В химии принято считать тепловые эффекты экзотермических реакций, сопровождающихся выделением теплоты, положительными, а эндотермических реакций, сопровождающихся поглощением теплоты,—отрицательными.

Наоборот, принятая здесь обычная в термодинамике система знаков предполагает положительные значения для поглощенной теплоты q, и обратно. Для того чтобы согласовать обе системы знаков, целесообразно обозначать тепловые эффекты другой буквой Q и положить $Q = -q$, что и будет делаться в дальнейшем. Таким образом, для экзотермических реакций ($q<0$) величина Q положительна, а для эндотермических ($q>0$) она отрицательна.

Первое начало термодинамики позволяет установить важное соотношение между тепловыми эффектами и изменением внутренней энергии U или теплосодержания H. Для процессов, идущих при постоянном объеме, $A=0$ и, согласно (81), $q_v=\Delta U$, или

$$Q_v = -\Delta U \tag{97}$$

Величина Q_v называется *тепловым эффектом при постоянном объеме*.

Для процессов, идущих при постоянном давлении, всегда остается неизбежная работа расширения $A=p\cdot\Delta v$, не превращенная в теплоту, и, согласно (81) и (88), $q_p=\Delta U+p\,\Delta v=\Delta H$, или

$$Q_p = -\Delta H \tag{98}$$

Величина Q_p называется *тепловым эффектом при постоянном давлении*.

Так как $H-U=pv$, то разность обоих тепловых эффектов

$$Q_p - Q_v = -p\,\Delta v \tag{99}$$

Если реагирующие вещества представляют собой идеальные газы и если температура до и после реакции остается одной и той же (промежуточные ее изменения не играют роли), то тем же путем, каким была получена зависимость (87), находим

$$Q_p - Q_v = -\Delta\nu\cdot RT = -1{,}987\,T\cdot\Delta\nu \text{ кал} \tag{100}$$

где $\Delta\nu$—приращение числа молей газов при реакции.

Это важное для практики соотношение остается верным и тогда, когда в реакции участвуют твердые или жидкие вещества. В этом случае можно пренебрегать изменением объема от изменения числа молей этих веществ по сравнению с изменением объема газообразных составных частей системы и для $\Delta\nu$ брать лишь изменение числа молей газообразных компонентов реакции (см. также § 218).

197. Закон Гесса. В основе термохимии лежит следующий закон: *тепловой эффект реакции не зависит от пути ее, а лишь от начального и конечного состояний*, открытый и экспериментально проверенный Г. И. Гессом (1840). Закон этот следует непосредственно из первого начала.

Действительно, в § 186 было показано, что первое начало требует независимости величины ΔU от пути процесса, что, согласно

(97), ведет непосредственно к закону Гесса для Q_v. Для $p=\text{const}$ не зависит от пути также и разность ΔH, как указывалось в § 192, что вместе с (98) ведет к закону Гесса для Q_p.

В следующей главе будут даны важные применения закона Гесса.

Само собою разумеется, что непосредственное применение закона Гесса требует того, чтобы реакции при разных путях велись при одинаковых условиях: все при $p=\text{const}$ или все при $v=\text{const}$. В первом случае всегда одинаковы Q_p, а во втором всегда одинаковы Q_v.

198. Зависимость тепловых эффектов от температуры. Тепловые эффекты изменяются с температурой, при которой происходит превращение. Зависимость теплового эффекта от температуры можно легко найти с помощью полученных выше соотношений.

Рассмотрим для примера реакцию диссоциации

$$\mathrm{MN}=\mathrm{M}+\mathrm{N}$$

протекающую при постоянном объеме. При двух температурах тепловой эффект ее равен Q_v' и Q_v''. Согласно (97)

$$Q_v=-\Delta U \tag{a}$$

где $\Delta U=U_\mathrm{M}+U_\mathrm{N}-U_\mathrm{MN}$. Диференцируя (a) по T при $v=\text{const}$ и принимая во внимание (89), находим

$$\frac{dQ_v}{dT}=-\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_v=-(C_{v\mathrm{M}}+C_{v\mathrm{N}}-C_{v\mathrm{MN}})=-\Delta C_v$$

Интегрируя последнее выражение от T_1 до T_2, получаем

$$Q_v''-Q_v'=-\int_{T_1}^{T_2}\Delta C_v\,dT \tag{b}$$

Если процесс идет при $p=\text{const}$, то, согласно (98), надо заменить U на H и C_v на C_p, что в результате дает

$$Q_p''-Q_p'=-\int_{T_1}^{T_2}\Delta C_p\,dT \tag{c}$$

Очевидно, что эти выражения, обычно называемые *формулами Кирхгофа*, можно обобщить на любые реакции, если под ΔC подразумевать алгебраическую сумму теплоемкостей, при составлении которой теплоемкости веществ, вступающих в реакцию, берутся со знаком (—), а ее продуктов со знаком (+), причем

каждая с тем коэфициентом, с которым вещество входит в уравнение реакции*. Например, для $N_2+3H_2=2NH_3$ имеем

$$\Delta C=2C_{NH_3}-C_{N_2}-3C_{H_2}$$

В дальнейшем при приложении термодинамики к химическим процессам знак Δ будет применяться в том же смысле и для других величин. В качестве T_1 обычно принимают абсолютный нуль температуры. Тогда обе полученные выше формулы Кирхгофа принимают вид

$$Q_v=Q_0-\int_0^T \Delta C_v\,dT \quad \text{и} \quad Q_p=Q_0-\int_0^T \Delta C_p\,dT \tag{101}$$

где Q_0—тепловой эффект при абсолютном нуле. При этой температуре Q_v и Q_p совпадают. Для идеальных газов это непосредственно следует из (100), а для остальных веществ это может быть также доказано, хотя и более сложным путем.

Повторяя те же рассуждения применительно к средним теплоемкостям $\bar{C}^{0,T}$, получим

$$Q_v=Q_0-\Delta\bar{C}_v^{0,T}T \quad \text{и} \quad Q_p=Q_0-\Delta\bar{C}_p^{0,T}T \tag{101a}$$

Формулы (101) играют большую роль в химической термодинамике, так как при расчете равновесий приходится пользоваться выражениями, в которые тепловые эффекты входят под знаком интеграла по температуре (см. дальше). Для их интегрирования необходимо знать температурную зависимость теплового эффекта, т. е. применять выражения (101) или их видоизменения.

---

* К формуле Кирхгофа можно легко притти также и с помощью следующего цикла. Прежде чем разложить вещество MN, нагреем его от T_1 до T_2, что потребует затрату теплоты $\int_{T_1}^{T_2} C_{MN}dT$; затем разложим его на M+N при той же температуре, что даст тепловой эффект Q''. Наконец, охладим M и N до T_1, что даст теплоту $\int_{T_1}^{T_2}(C_M+C_N)\,dT$. Так как тепловой эффект согласно закону Гесса зависит лишь от начального и конечного состояний, но не зависит от пути реакции, то сумма трех рассмотренных теплот равна тепловому эффекту Q' реакции MN=M+N при температуре T_1:

$$-\int_{T_1}^{T_2} C_{MN}dT+Q''+\int_{T_1}^{T_2}(C_M+C_N)\,dT=Q'$$

Это выражение, совпадающее с (b) или (c), справедливо как для $v=\text{const}$, так и для $p=\text{const}$.

ГЛАВА VIII

Теплоемкости

А. Теплоемкости газов

199. Применение кинетической теории. Теплоемкости наряду с тепловыми эффектами представляют собой одну из наиболее важных с точки зрения химической термодинамики характеристик веществ и процессов. Термодинамика дает функциональную связь между этими величинами и состоянием тела, но не дает их числовых значений. Для нахождения последних приходится или прибегать к прямому опыту (главным образом к калориметрическим измерениям, что составляет предмет *термохимии**) или к вычислениям, основанным на статистической физике и квантовой теории. Последние могут быть точно выполнены лишь для не слишком сложных случаев и лишь при достаточно полных сведениях о строении веществ.

Приблизительные данные о теплоемкостях идеальных газов можно получить простым путем из кинетической теории. Рассмотрим сначала идеальный одноатомный газ (состоящий из свободных атомов, например газы нулевой группы, пары большинства металлов)—единственный случай, для которого классическая кинетическая теория дает точный результат.

При нагревании идеального одноатомного газа при постоянном объеме вся теплота расходуется на увеличение кинетической энергии $E_{\text{пост.}}$ поступательного движения его атомов. Изменение потенциальной энергии здесь отсутствует, так как частицы друг с другом не взаимодействуют (это характерный признак идеального газа). По этой же причине отсутствуют колебания. На вращение атомов энергия не расходуется**.

Для средней кинетической энергии поступательного движения частиц одного моля идеального газа в § 97 было получено выражение

$$E_{\text{пост.}} = \frac{3}{2} RT$$

---

* См., например, И. А. Каблуков, Термохимия, 2-е изд., 1934; О. Д. Хвольсон, Курс физики, т. III, изд. 4-е, 1923.

** Кинетическая теория всегда допускала отсутствие энергии вращения шарообразных частиц, что можно объяснить их малым моментом инерции, однако строгое доказательство этого дала лишь квантовая механика.

что дает для теплоемкости

$$C_v = \frac{dE_{\text{пост.}}}{dT} = \frac{3}{2} R.$$

Более сложную задачу представляют многоатомные идеальные газы (молекулы которых состоят из двух и более атомов), где теплота расходуется не только на приращение кинетической энергии $E_{\text{пост.}}$ поступательного движения, но и на приращение кинетической энергии $E_{\text{вр.}}$ вращения молекулы и энергии $E_{\text{к ол.}}$ (кинетической+потенциальной) колебаний атомов или их групп внутри молекул.

200. Закон равномерного распределения энергии. Каждое движение может быть разбито на независимые слагающие движения, число которых называется *числом степеней свободы* рассматриваемого движения. Оно совпадает с числом координат, необходимых для однозначного определения положения тел в любой заданный момент движения.

Например, поступательное движение точки в пространстве имеет три степени свободы (слагаемые по трем координатным осям). Для тела конечных размеров к этому прибавляются три вращательные степени свободы (вокруг трех взаимно перпендикулярных осей).

На каждую из трех степеней свободы поступательного движения молекул идеального газа приходится одинаковая доля энергии

$$\frac{1}{3} E_{\text{пост.}} = \frac{1}{2} RT$$

Это ясно из того, что $E_{\text{пост.}} = {}^1/_2 M(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$ (где M—масса, $\dot{x}$, $\dot{y}$ и $\dot{z}$—слагаемые скорости молекулы) и что ввиду полной беспорядочности движения (§ 96) в среднем $\dot{x} = \dot{y} = \dot{z}$.

Ввиду весьма частых, совершенно беспорядочных столкновений газовых молекул, сопровождающихся быстрым перераспределением энергии по разным степеням свободы всех молекул, можно предположить, что *в среднем на каждую степень свободы приходится одна и та же доля всей энергии* независимо от того, есть ли эта степень свободы слагаемое поступательного, вращательного или колебательного движения. Основываясь на кинетической теории газов, Максвелл и Больцман дали строгое доказательство этого закона.

Таким образом, на каждую степень свободы приходится в среднем энергия $^1/_2\, RT$ и теплоемкость $^1/_2\, R$. Для молекул идеального газа с m степенями свободы движения, принимая во внимание, что $C_p - C_v = R$, имеем:

$$C_v = \frac{m}{2} R \qquad C_p = \frac{m+2}{2} R \qquad \varkappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{m+2}{m} \tag{102}$$

Этими простыми соотношениями исчерпывается применение классической кинетической теории к теплоемкостям идеальных газов.

201. Многоатомные газы. В табл. 25 даны величины C_p, C_v и их отношения $\varkappa$ в *кал/град·моль* согласно (102). Первая строка ($m=3$) относится к одноатомным газам, вторая ($m=5$)—к двухатомным газам и к многоатомным с линейными молекулами, где к трем степеням свободы поступательного движения прибавляются две степени свободы вращения вокруг двух осей, перпендикулярных к линии, соединяющей центры атомов*; третья строка ($m=6$) относится к многоатомным молекулам, где вращение обладает всеми тремя степенями свободы. Колебательные степени свободы здесь не приняты во внимание: они должны были бы увеличивать значения C_p или C_v на постоянные величины, кратные $R=1{,}987$**. Таким образом, числа табл. 25 представляют лишь нижние пределы. О степени их согласия с опытом дает представление табл. 26, где собрано несколько примеров опытных величин для каждой группы газов при 1 *ат* и разных температурах (для C_p-C_v и $\varkappa=C_p/C_v$ при 15°).

Одноатомные газы точно следуют теории, в остальных же случаях последняя дает лишь весьма приближенную картину: в противоречии с (102) теплоемкости изменяются с температурой и с природой газа. Лишь при невысоких температурах теплоемкости более или менее приближаются к теоретическим величинам.

Таблица 25

Теплоемкости газов согласно классической кинетической теории

Число атомов в молекуле	m	C_p	C_v	C_p/C_v
1	3	4,967	2,980	1,667
2	5	6,954	4,967	1,400
3	6	7,948	5,961	1,333

Отклонение газов от идеального состояния не играет существенной роли в этих расхождениях с теорией. Не помогло бы и добавление колебательных степеней свободы, что приводило бы к слишком высоким и опять-таки независимым от температуры значениям, если оставаться на почве изложенной выше классической кинетической теории.

Причина расхождений лежит в том, что для периодических движений передача энергии от одних тел к другим ограничена квантовыми условиями. Поэтому для таких движений закон рав-

* Вращение вокруг этой линии не дает добавочной степени свободы по тем же причинам, по которым отсутствуют вращательные степени свободы у шарообразных атомов (см. стр. 285).

** На каждую степень свободы колебаний надо здесь брать R, а не $R/2$, так как колебания обладают, кроме кинетической энергии, равной ей по величине потенциальной энергией.

Таблица 26

Теплоемкости газов при постоянном объеме

Газ	$C_p - C_v$ при $T = 288°$K	C_p/C_v при $T = 288°$K	C_v при $T°$K 200	300	500	1000	2000	3000
He	1,995	1,662	2,98	2,98				
Ar	1,994	1,668	3,00	3,00	2,98			
H_2	1,987	1,410	4,82	4,92	5,01	5,24	6,20	6,82
N_2	1,995	1,404	4,98	4,99	5,09	5,84	6,62	6,88
CO	1,995	1,404	4,97	4,98	5,14	5,96	6,69	6,92
CO_2	2,041	1,304	5,91	6,92	8,76	11,00	12,5	13,0
H_2O	2,130*	1,324*	—	6,34	6,40	7,82	10,11	11,1
NH_3	2,00	1,32	—	6,70	7,81	11,06		
CH_4	2,108	1,31	5,77	6,56	12,81			

* Числа для $T = 373,2°$K.

номерного распределения энергии, выведенный без учета этих условий, перестает быть верным*.

В § 213 будут изложены основы правильной, квантовой теории теплоемкостей газов.

202. Числовой материал. Теплоемкости газов (как C_p, так и C_v) многократно измерялись разнообразными методами; несмотря на это достоверность результатов очень невелика. Если при температурах, близких к комнатной, точность достигает нескольких процентов, то при высоких температурах расхождения принимают нетерпимые размеры (например для CO_2 при $T = 2200°$ несколько очень распространенных в технической литературе эмпирических формул дают C_p от 13,8 до 24,8). Достаточно сопоставить таблицы «наиболее достоверных данных» из разных источников, чтобы убедиться в том, что к некоторым из них надо относиться с большой осторожностью. До недавнего времени не было никаких критериев для выбора правильных данных, кроме доверия к автору и примененному им методу. Поэтому разные попытки стандартизации данных о теплоемкостях газов не были успешными.

За последние годы это положение изменилось. Теоретические расчеты, основанные на квантовой теории с применением спектральных данных (§ 213), могут для большинства практически важных случаев быть сделаны с точностью, превосходящей большей частью точность экспериментальных методов. Эти расчеты были достаточно надежно проверены косвенным путем, а иногда

* Это замечание справедливо также и для вращательных слагаемых теплоемкости при очень низких температурах (§ 213).

и новыми прямыми измерениями с применением более совершенных методов.

Поэтому правильнее всего пользоваться такими расчетными данными, собранными в таблицы, или основанными на них интерполяционными формулами.

В пределах температур от 300 до 2000°К хорошо пригодна формула

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$$

с приведенными в табл. 27 коэфициентами*.

Таблица 27

Коэфициенты в формуле для зависимости C_p газов от температуры ** **(300—2000°К)**

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$$

Газ	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^6$
H_2	6,88	0,066	+0,279
N_2	6,30	1,819	−0,345
O_2	6,26	2,746	−0,770
CO	6,25	2,091	−0,459
NO	6.21	2,436	−0,612
H_2O	6,89	3,283	−0,343
H_2S	6,48.	5,558	−1,204
SO_2	8,12	6,828	−2,103
CO_2	6,85	8,533	−2,475
NH_3	5,92	8,965	−1,764
CH_4	3,38	17,905	−4,188

203. Влияние давления. Как будет показано дальше (§ 258), оба начала термодинамики дают для зависимости теплоемкости от давления следующие формулы, применение которых, очевидно, требует знания уравнения состояния:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \tag{103}$$

Из этих соотношений легко убедиться в том, что применение уравнения состояния идеального газа ведет к независимости теплоемкости от давления. В действительности же как C_p и C_v, так и их отношение $\varkappa$ довольно значительно изменяются с давлением. Например, средняя C_p воздуха от 20 до 100°С имеет следующие величины:

P, *кг/см²* .	1	25	100	150	200	300
C_p	6,99	7,21	7,79	8,17	8,47	8,76

* Для CO_2 более точна формула

$$C_p = 17{,}67 + 0{,}20 \cdot 10^{-3} T - 156 T^{-1/2}$$

** Для малых давлений, когда газы близки к идеальным.

Для легкосжижаемых газов влияние давления значительно больше.

Вопрос о влиянии давления на теплоемкость приобрел большое значение в связи с возрастающим применением высоких давлений в химической технологии (например, при синтезе аммиака, гидрировании и т. д.). К сожалению, он еще мало изучен как теоретически, так и экспериментально (§ 307).

Б. Теплоемкости твердых тел

204. Эмпирические закономерности. Из многочисленных эмпирических соотношений, предлагавшихся в разное время для вычисления теплоемкостей твердых тел, общий характер имеют лишь два старых закона Дюлонга-Пти и Коппа-Неймана, точность которых весьма невелика.

Согласно закону Дюлонга-Пти (1915) *атомные теплоемкости всех твердых элементов одинаковы и близки к 6,4.* Неточность этого закона ясна уже из того, что в нем не принято во внимание значительное влияние температуры на теплоемкости. Обычно при комнатной температуре у твердых элементов C_p равна 6,1—6,8. C_p для углерода, бора и кремния достигает 6,4 лишь при высоких температурах (выше 1000°), представляя интересные исключения из закона Дюлонга и Пти (§ 209).

Согласно закону Коппа-Неймана (1831) *молярные теплоемкости твердых соединений равны сумме атомных теплоемкостей входящих в них элементов.* Вместе с законом Дюлонга и Пти это дает $C_p = n \cdot 6{,}4$ для соединения, молекула которого состоит из n атомов. Однако, учитывая эмпирические значения для теплоемкостей элементов, надо для суммирования брать следующие величины:

Элемент	H	B	C	O	F	Si	P	S	Остальные элементы
Атомная теплоемкость . .	2,3	2,7	1,8	4,0	5,0	3,8	5,4	5,4	6,4

Большей частью это дает достаточное для приблизительной ориентировки совпадение с правильными величинами C_p соединений при температурах, близких к комнатной. Закон Коппа и Неймана предполагает, что атомы входят в соединения с той же теплоемкостью, которую они имеют в свободном состоянии. В § 211 будет показана необоснованность такого предположения.

Закон Дюлонга и Пти следует из классической кинетической теории. Атомы (или ионы) твердых тел имеют в кристаллической решетке лишь колебательные движения, три степени свободы которых дают согласно (102) $C_v = {}^3/_2\,R$. Это число надо удвоить, так как связанные между собой атомы обладают также потенциальной энергией колебаний, равной в среднем кинетической энергии. Таким образом, $C_v = 3R = 5{,}96$, что близко к постоянной $C_p = 6{,}4$ закона Дюлонга и Пти. Однако, как уже указывалось, для колебаний надо применять квантовую статистику (§ 207), которая дает $C_v = 3R$ лишь в пределе, для высоких температур.

205. Влияние температуры. Для твердых тел характерна типичная кривая зависимости теплоемкости от температуры, изображенная на рис. 89. При низких температурах теплоемкость быстро

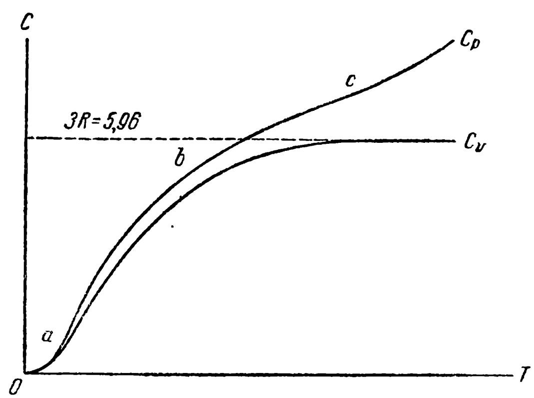


Рис. 89. Кривые C_p и C_v твердых тел.

падает и асимптотически стремится к нулю при приближении к абсолютному нулю температуры. При нагревании тела C_p

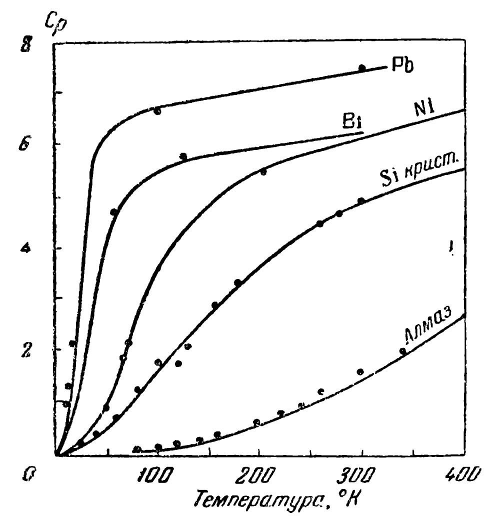


Рис. 90. Опытные кривые C_p твердых тел.

неограниченно растет, а C_v стремится к пределу $3R$ для твердых элементов и $3R \cdot n$ для твердых соединений, молекулы которых состоят из n атомов*. При очень низких температурах тепло-

* При очень высоких температурах добавочный рост C_v и C_p может быть вызван возбуждением электронных уровней (§ 322).

емкости твердых тел изменяются пропорционально T^3. Описанный ход теплоемкостей подтверждается опытными кривыми для C_p (рис. 90) и C_v (рис. 91).

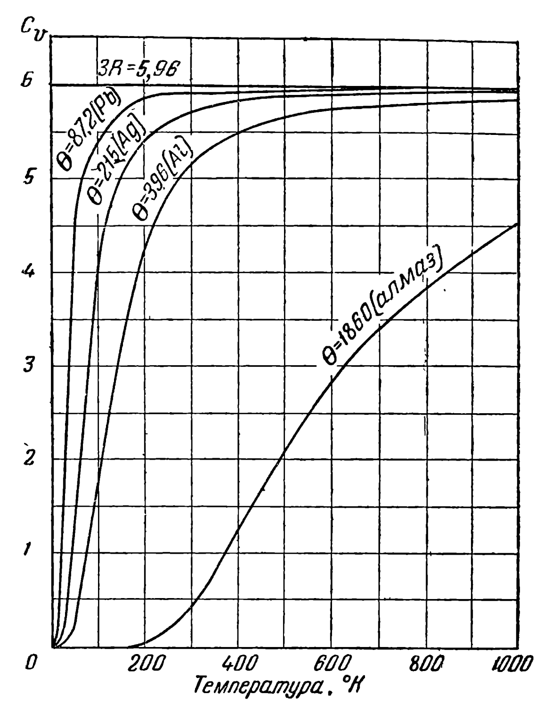


Рис. 91. Зависимость кривой C_v твердых тел от температуры и от частоты.

В табл. 28 даны некоторые из измерений при крайне низких температурах, подтверждающие важное для теории падение теплоемкостей твердых тел до нуля при приближении к $T=0$.

Таблица 28

Теплоемкости элементов в твердом состоянии при крайне низких температурах

Элемент	Теплоемкость при T°K					
	1,35	2	4	6	8	20	298
Zn		0,00039	0,00177	0,00476	0,0152	0,489	6,07
Ag	0,000254	0,000626	0,00303	0,00891	0,0236	0,400	6,01
Sn		0,00137	0,00674	0,0259	0,119	1,113	6,31
Bi			0,0263	0,106	0,253	1,84	6,06
			0,0483	0,159	0,366	2,62	6,40

Быстрое падение теплоемкостей при низких температурах было обнаружено сравнительно недавно (Нернст, 1905). Раньше считали, что ход кривой на участке *bc* (рис. 89) сохраняется вплоть до $T=0$, и полагали законным вычисление C_p для любых низких температур из степенных рядов

$$C_p=a_0+a_1T+a_2T^2+\ldots$$

с коэфициентами $a_0, a_1, a_2, \ldots$, подобранными на основании опытных данных для участка *bc*. Ясно, однако, что такие ряды пригодны лишь для температур выше точки *b*.

Для температур от 0°С до 2000°K хорошо оправдывается следующая эмирическая формула:

$$C_p=a+bT+cT^{-1/2}$$

В. Квантовая теория теплоемкости

206. Основы теории. В то время как у газов теплота, идущая на нагревание, расходуется главным образом на увеличение энергии поступательного движения и вращения молекул, у твердых тел она идет полностью (или почти полностью) на увеличение колебательной энергии составных частей кристаллической решетки около их точек равновесия. При этом, как указывалось в § 23, квантовая теория требует, чтобы колебательная энергия каждой частицы изменялась лишь целыми квантами энергии $\hbar\omega$, начиная от $^1/_2\hbar\omega$ при $T=0$ (нулевая энергия, § 33). Это ограничение ведет к необходимости замены изложенных выше классических методов расчета квантовой статистикой.

Одно из следствий этой замены заключается в том, что закон равномерного распределения энергии по степеням свободы перестает быть верным для колебательных и других быстро-периодических движений: на каждую такую степень свободы приходится не одинаковая, а зависящая от частоты ω доля энергии.

Изложенные соображения касаются также колебательных и, в меньшей степени, вращательных слагаемых теплоемкостей газов, где они вносят существенные коррективы в результаты классической статистики, изложенные в § 200.

207. Формула Эйнштейна. Применение квантовой теории к теплоемкостям твердых тел было впервые сделано Эйнштейном (1907). Теплота q, затрачиваемая на нагревание 1 грамматома твердого элемента от $T=0$ до T (при постоянном объеме), была вычислена путем суммирования энергий колебаний всех ионов кристаллической решетки; при этом доля ионов, несущих каждое заданное количество энергии, определяется формулой распределения энергии Больцмана (45). Если считать, что энергия колебаний может принимать любые произвольные значения, то этот расчет дает $C_v=3R$ и $q=3RT$ в согласии с изложенными выше результатами классической статистики. Если же ввести квантовое огра-

ничение, согласно которому энергия колебаний может быть равной лишь $(^1/_2 + n)\hbar\omega$, где $n = 0, 1, 2, \ldots$, то получается

$$q = 3RT\frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \tag{104}$$

где $R = 1{,}987$ *кал/град* и

$$\Theta = \frac{h}{k}\,\omega = \beta\omega = \frac{6{,}624 \cdot 10^{-27}}{1{,}380 \cdot 10^{-16}}\,\omega = 4{,}798 \cdot 10^{-11}\,\omega \tag{105}$$

(h, k—постоянные Планка и Больцмана, ω—частота колебаний).

При выводе своей формулы (104) Эйнштейн считал частоту ω постоянной и одинаковой у всех колебаний. Вывод формулы Эйнштейна дан в § 322.

Согласно (89) теплоемкость C_v получается диференцированием q по температуре. Диференцирование (104) по T дает *формулу Эйнштейна*

$$C_v = 3R\frac{(\Theta/T)^2\, e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} \tag{106}$$

В ней лишь параметр ω, называемый *частотой собственных колебаний*, зависит от рода тела и должен быть найден особо. Обычно вычисляют и дают в таблицах готовое произведение $\Theta = \beta\omega$, называемое *характеристической температурой*, так как оно имеет размерность температуры.

Формула Эйнштейна дает для твердых тел весьма удовлетворительные результаты для не слишком низких температур (см. ниже). Пользование ею очень просто, так как имеются заранее вычисленные таблицы значений q/T и C_v в функции от Θ/T (стр. 480).

Формула (106) Эйнштейна находится в полном согласии с описанной выше формой кривой зависимости C_v твердых тел от температуры. При $T \to 0$ она дает $C_v \to 0$, а при $T \to \infty$ величина C_v стремится к классическому пределу $3R = 5{,}96$. Он достигается тем раньше, чем меньше Θ, как видно из рис. 91, где даны $C_v = f(T)$ для нескольких твердых элементов; соответствующие им значения Θ указаны на рисунке. Опытные точки на рисунке не обозначены, так так в этом масштабе они полностью сливаются с кривыми.

Отношение Θ/T можно считать приведенной (редуцированной) температурой для твердых тел, так как одинаковым Θ/T отвечачают одинаковые C_v и другие термодинамические функции для $v = \text{const}$.

Формулы (106) и (104) относятся к твердым телам с тремя колебательными степенями свободы. В дальнейшем мы их будем сокращенно обозначать через

$$C_v = 3C_E(\Theta/T) \qquad \text{и} \qquad q_v = 3U_E(\Theta/T) \tag{106a}$$

где

$$C_E(\Theta/T) = R\frac{(\Theta/T)^2 e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T}-1)^2} \quad (107)$$

$$U_E(\Theta/T) = R\frac{\Theta}{e^{\Theta/T}-1} \quad (108)$$

обозначают соответствующие функции Эйнштейна для одной степени свободы (линейные колебания), которые ниже будут применены для вычисления теплоемкостей газов.

208. Формула Дебая. При низких температурах формула Эйнштейна обнаруживает небольшие расхождения с опытом, которые устраняются применением более точной формулы Дебая (1912). Последний, в отличие от Эйнштейна, принимает наличие в твердых телах не одной собственной частоты ω, а всех частот от 0 до некоторой предельной ω. В результате довольно сложного расчета им была получена формула* для C_v, в которой фигурирует тот же аргумент Θ/T и которую мы сокращенно обозначим через $3C_D(\Theta/T)$.

Таблица для значений C_v по формуле Дебая при разных Θ/T приведена на стр. 431.

Формула Дебая дает замечательное согласие с опытом, и для твердых тел ее следует предпочесть формуле Эйнштейна. Однако за исключением очень низких температур обе формулы дают практически совпадающие кривые, если для формулы Эйнштейна брать величины Θ в 1,33 раза меньшие, чем для формулы Дебая. В этом легко убедиться, сравнивая обе таблицы для $3C_E(\Theta/T)$ и для $3C_D(\Theta/T)$.

C_v по формуле Дебая, как и по формуле Эйнштейна, стремится к нулю при $T \to 0$ и к пределу $3R$ при $T \to \infty$.

---

* Фор улы Дебая имеют вид:

для теплоемкости:

$$C_v = 3R\left[\frac{12}{x^3}\int_0^x \frac{x^3dx}{e^x-1} - \frac{3x}{e^x-1}\right] = 3C_D(\Theta/T)$$

где

$$x = \frac{\beta\omega}{T} = \frac{\Theta}{T}$$

для теплоты:

$$q_v = 3RT\left(\frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{x^3dx}{e^x-1} + \frac{3x}{8}\right) = 3U_D(\Theta/T)$$

Интеграл можно разложить в ряд по отрицательным степеням x.

Для очень низких температур формула Дебая обращается в

$$C_v = 464{,}5 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \qquad (109)$$

т. е. теплоемкость растет пропорционально кубу абсолютной температуры. Этот важный *закон куба температур* справедлив до 1% при $\Theta/T > 12$. Например, для CaF_2 с $\Theta=474$

T°K......	19,9	21,5	25,6	29,1	36,8	39,8	45,2
$\frac{C_v}{T^3}\cdot 10^5$....	1.31	1,33	1,30	1,34	1,33	1,33	1,33

Модель Эйнштейна с одинаковой для всех частиц частотой собственных колебаний ω справедлива для газов, где колебания независимы одно от другого. В кристаллической решетке, благодаря тесному взаимодействию частиц, их колебания возбуждают колебания всей решетки в целом с разнообразными частотами. Это и было учтено Дебаем, который для расчета заменил кристаллическую решетку сплошным твердым телом, частоты колебаний которого образуют непрерывный ряд от $\omega=0$ до некоторого предельного ω, характерного для данного тела*.

209. Частоты собственных колебаний. Для вычисления частот ω собственных колебаний (или произведения $\Theta=\beta\omega$) лучше всего пользоваться формулой Линдемана (1911), в которую входят такие хорошо известные величины, как атомный (или молекулярный) вес M, атомный (или молярный) объем v и температура плавления T_f в абсолютных градусах

$$\Theta = 135\sqrt{\frac{T_f}{Mv^{2/3}}}. \qquad (110)$$

Не останавливаясь на выводе этой формулы, отметим лишь, что коэфициент перед корнем был подобран эмпирически, применительно к формуле Дебая. При применении формулы Эйнштейна его нужно уменьшить до 100.

Упомянутые в § 204 отступления от закона Дюлонга и Пти, наблюдаемые у бора, углерода и кремния, легко объясняются формулой Линдемана. Эти три элемента имеют малые M и v и очень большие T_f, поэтому для них Θ исключительно велики. Как видно из рис. 91, подъем кривой теплоемкостей по Эйнштейну или по Дебаю тем более пологий, чем выше Θ; поэтому для упомянутых трех элементов предел $3R$, отвечающий закону Дюлонга и Пти, достигается лишь при очень высоких температурах.

Собственные частоты колебаний в кристаллической решетке служат источником инфракрасного излучения, образующего характерные спектральные полосы в далекой инфракрасной области спектра (*остаточные лучи*). В газах частоты собствен-

* О теории теплоемкостей Дебая и о дальнейшем развитии теории теплоемкостей твердых тел см. М. Борн, Теория твердого тела. 1938.

ных колебаний атомных ядер внутри молекул служат источником колебательной структуры молекулярных спектров (§ 162) и линий в спектрах комбинационного рассеяния (§ 166). Этим устанавливается интересная связь между оптическими и тепловыми свойствами тел.

Оптически могут быть обнаружены лишь те собственные колебания, в которых участвуют две или более разнородные частицы. Поэтому элементы не дают остаточных лучей в спектре.

Частоты ω собственных колебаний связаны с их длинами волн λ обычным соотношением

$$\omega = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda} \text{ сек}^{-1}$$

(c—скорость света в *см/сек*, λ—в *см*). Сравнение величин λ для остаточных лучей, найденных из спектров, с теми, которые вычисляются из формулы Дебая на основе опытных теплоемкостей, обнаруживает хорошее согласие:

λ в μ:	NaCl	KCl	CaF_2
наблюдаемая	52	63,4	31,6
вычисляемая из C_v .	40	61,5	34

Однако оптический способ нахождения собственных частот для твердых тел не принадлежит к числу точных, простых и универсальных методов, но для газов, молекулярные спектры которых позволяют точно найти ω, он применяется часто.

Из ряда интересных формул, связывающих частоты собственных колебаний твердых тел с их упругими и другими свойствами, следует упомянуть формулу Эйнштейна (1911):

$$\Theta = 1{,}72 \cdot 10^{-8} \frac{1}{M^{1/3} \rho \chi^{1/2}}$$

(ρ — плотность, χ — сжимаемость).

210. Переход от C_v к C_p для твердых тел. Как мы видели, квантовая теория теплоемкостей дает возможность непосредственно вычислять C_v. Между тем на практике за немногими исключениями приходится иметь дело с C_p. Термодинамика дает точные формулы для перехода от одних теплоемкостей к другим, например выражение (92). Недостаточное знание величин, входящих в эти формулы, делает пользование ими большей частью затруднительным. Поэтому приходится прибегать к приближенным или эмпирическим формулам, из которых мы остановимся на двух, достаточно точных и удобных для применения.

Первая из них имеет вид

$$C_p = C_v + \alpha T^{3/2} \tag{111}$$

где α—эмпирический коэфициент, получаемый из одного опытного значения C_p.

Необходимость прибегать хотя бы к одному опытному значению C_p устраняется формулой Нернста (1911)

$$C_p = C_v + 0{,}0214\, C_p^2 \frac{T}{T_f} \tag{112}$$

где T_f—абсолютная температура плавления.

С достаточным приближением можно в поправочном члене заменить C_p на C_v, что сильно упрощает вычисления:

$$C_p = C_v \left(1 + 0{,}0214\, C_v \frac{T}{T_f}\right) \tag{112a}$$

Все эти формулы применимы лишь к твердым телам. Для газов, как уже указывалось, $C_p - C_v = R$.

211. Теплоемкости твердых соединений и сплавов. Если бы собственные колебания атомов или их ионов сохраняли свои частоты в соединениях, то теплоемкости последних можно было бы получать простым суммированием атомных теплоемкостей $C_v = 3\sum C_D(\Theta/T)$. Это отвечало бы закону Коппа и Неймана. Однако тесное взаимодействие колебаний в кристаллических решетках исключает такое простое предположение. Каждый атом входит в решетку соединения с иной частотой ω', чем та частота ω, которую он имеет в свободном виде. При этом в разных соединениях данный атом должен иметь различные частоты ω'.

Для простых полярных соединений с ионной решеткой, например $NaCl$, KCl, CaF_2 (особенно для соединений с высокой симметрией решетки), можно с достаточным во многих случаях приближением вести расчет для одной частоты. Ее можно, например, найти, применяя формулу (110) Линдемана непосредственно к соединению. При этом величина $C_v = 3C_E(\Theta/T)$ или $C_v = 3C_D(\Theta/T)$ должна быть помножена на число атомов в молекуле.

В большинстве случаев, однако, это приближение не дает удовлетворительных результатов. Хорошее совпадение с опытом получается, если рассчитывать теплоемкости соединений, суммируя теплоемкости атомов, однако с измененными частотами

$$\omega' = \omega \sqrt{\frac{T_f'}{T_f}} \quad \text{или} \quad \Theta' = \Theta \sqrt{\frac{T_f'}{T_f}} \tag{113}$$

где T_f' и T_f —абсолютные температуры плавления соединения и элемента (хотя бы в обычных условиях и газообразного).

Большой интерес для металлургии и ряда других отраслей промышленности имеет вопрос о теплоемкостях сплавов (металлических сплавов, шлаков, стекол и т. д.). За отсутствием достаточно достоверных теоретических сведений в этой области при-

ходится рассчитывать теплоемкости таких сплавов по правилу смешения:

$$C = \frac{\Sigma n_i C_i}{\Sigma n_i}$$

где n_i—число молей каждого соединения или элемента в сплаве и C_i—его молярная теплоемкость в свободном состоянии. Можно брать вместо n весовые проценты и относить величины C_i и C к одному грамму.

Применение правила смешения допустимо до тех пор, пока компоненты сплава не взаимодействуют химически между собой. Точнее говоря, это правило применимо, если сумма внутренних энергий компонентов не изменяется слишком чувствительно при образовании сплава (если сплавление не сопровождается большим тепловым эффектом).

212. Практика вычисления теплоемкостей твердых тел. Вычисление начинают с определения характеристической температуры Θ, для чего может служить формула (110) Линдемана. В случае соединений найденные этим путем величины Θ свободных элементов перечисляются применительно к этим соединениям с помощью формулы (113). Затем находят для заданной температуры теплоемкость $C_v = 3C_D(\Theta/T)$ элемента или $C_v = 3\Sigma C_D(\Theta/T)$ соединения (сумма по всем атомам), применяя таблицу, помещенную на стр. 481.

Для перехода от C_v к C_p пользуются одним из соотношений, приведенных в § 210. Формулы (112) или (112а) не требуют никаких опытных данных о теплоемкостях. Если же последние имеются для C_p при одной или нескольких температурах, то лучше применять (111), найдя α из сравнения опытных C_p с вычисленными C_v для тех же температур.

При наличии опытных данных полезно проверить и, в случае надобности, несколько исправить применительно к ним найденные Θ и $C_p - C_v$.

Для средних теплоемкостей от T_1 до T_2 надо искать $q/T = (U - U_0)/T$ (таблица на стр. 481) для Θ/T_1 и Θ/T_2. Разность $q_2 - q_1$, деленная на $T_2 - T_1$, дает среднюю $\overline{C}_v^{T_1 T_2}$. Для перехода к $\overline{C}_p^{T_1 T_2}$ надо прибавить $^2/_3 \alpha\,(T_2^{3/2} - T_1^{3/2})$.

Указанным путем можно в большинстве случаев, особенно для элементов и простых полярных соединений, получать достаточно точные результаты (до 1—3% и точнее).

213. Квантовая теория теплоемкостей газов. В § 201 было указано, что лишь одноатомные газы точно следуют законам классической кинетической теории, дающей для них в согласии с опытом $C_v = {}^3/_2 R = 2{,}98$. Для многоатомных газов эта теория неприменима, так как она справедлива лишь для энергии поступательного движения, а для вращения и колебаний надо применять квантовую статистику, ведущую к формуле (106) Эйнштейна.

Расчленим теплоемкость газа на три слагаемые, отвечающие поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы

$$C_v = C_{\text{пост.}} + C_{\text{вр.}} + C_{\text{кол.}}$$

и рассмотрим каждое из них отдельно.

Для трех степеней свободы поступательного движения остается в силе значение, даваемое классической статистикой и совпадающее с C_v одноатомного газа: $C_{\text{пост.}} = {}^3/_2 R$.

Для вращения, ввиду очень малых Θ, классический предел ${}^1/_2 R$ на каждую степень свободы достигается уже при очень низких температурах, обычно не представляющих практического интереса (§ 209). Поэтому, если не рассматривать такие температуры и исключить водород* со сравнительно большим Θ, то для двухатомных или линейных многоатомных молекул $C_{\text{вр.}} = R$ (две степени свободы вращения), а для остальных многоатомных молекул $C_{\text{вр.}} = {}^3/_2 R$ (три степени свободы вращения).

Для колебаний классический предел достигается лишь при очень высоких температурах, и поэтому надо применять формулу Эйнштейна (107) для каждой из m колебательных степеней свободы

$$C_{\text{кол.}} = \sum_m C_E(\Theta/T)$$

Число m может быть просто найдено из следующих соображений. Каждый из n атомов молекулы имеет в свободном виде три поступательные степени свободы. Эти $3n$ степеней свободы сохраняются и в молекуле. Из них 3 приходится на ее поступательное движение и 2 (линейные молекулы) или 3 (нелинейные молекулы) — на вращение. На долю колебаний остается $3n-5$ или $3n-6$ степеней свободы. Окончательно имеем:

для линейных (включая двухатомные) молекул

$$C_v = \frac{5}{2} R + \sum_1^{3n-5} C_E(\Theta/T)$$

для нелинейных многоатомных молекул

$$C_v = 3R + \sum_1^{3n-6} C_E(\Theta/T)$$

Каждой колебательной степени свободы отвечает своя частота ω и своя характеристическая температура Θ, которые находят из молекулярных спектров или из спектров комбинационного рассеяния. При отсутствии достаточно достоверных оптических данных (сложные молекулы) их подбирают, пользуясь опытными C_v для нескольких температур.

Если молекула построена симметрично, то две или более частоты могут совпадать. Соответствующие им колебания называют дважды,

* Величины вращательных Θ имеют порядок единицы, но у молекулы водорода с очень малым моментом инерции $\Theta = 85$ и предел $C_{\text{вр.}} = R$ достигается лишь при 250°K. Газообразный водород обнаруживает и другую аномалию в ходе теплоемкостей, связанную с наличием орто- и пара-модификаций (§ 56). Так же аномально ведет себя молекулярный дейтерий.

трижды и т. д. *вырожденными*. В сумму выражения для C_v они входят с множителем 2, 3 и т. д.

Величины C_E (Θ/T) вычисляются из таблицы на стр. 480.

Величины $\Theta=\beta\omega=4{,}798\cdot10^{-11}\cdot\omega$ для ряда газов, найденные оптическим путем, даны в табл. 29. В скобках указаны степени вырождения соответствующих частот.

Таблица 29

Величины $\Theta=\beta\omega$ для некоторых газов

Двухатомные		Многоатомные			
газ	Θ	газ	Θ_1	Θ_2	Θ_3
H_2	6130	CO_2	954(2)	1920	3360
Cl_2	801	N_2O	842(2)	1840	3190
Br_2	461	H_2O	2280	5150	5360
O_2	2224	SO_2	750	1650	1950
N_2	3350	NH_3	1360	2330(2)	4470(3)
HCl	2938				
NO	2705	CH_4	1870(3)	2180(3)	4170(2); 4320
CO	3085				

Например, для CO_2 (линейная молекула) $m=3\cdot3-5=4$. Из этих четырех частот одна ($\omega=954$) дважды вырождена:

$$C_v=\frac{5}{2}R+2C_E\left(\frac{954}{T}\right)+C_E\left(\frac{1920}{T}\right)+C_E\left(\frac{3360}{T}\right)$$

Эта формула дает отличное согласие с опытом.

Для Cl_2 с единственной частотой $(m=3\cdot2-5)$

$$C_p=C_v+R=\frac{5}{2}R+C_E\left(\frac{801}{T}\right)+R \quad .$$

При $T=391{,}4$ получаем $\Theta/T=801/391{,}4=2{,}05$ и, согласно табл. на стр. 480, $C_E=1{,}42$, откуда $C_p=\frac{7}{2}\cdot1{,}987+1{,}42=8{,}35$ (опытная величина 8,42).

Если внутри молекулы возможно вращение одних групп относительно других (например двух CH_3-групп вокруг оси C—C в этане), то на каждое такое вращение прибавляется одна вращательная степень свободы, т. е. $R/2$, если вращение не заторможено и температура не крайне низкая.

В настоящее время для ряда газов сделаны более точные расчеты с учетом расщепления уровней (тонкой структуры) и, в случае надобности, добавочных степеней свободы, возникающих от возбуждения электронных уровней при очень высоких температурах. Эти расчеты довольно сложны. Результаты их дают в виде таблиц или степенных рядов с коэфициентами, соответствующими этим точно вычисленным значениям. Такие коэфициенты для ряда газов приведены в табл. 27 (стр. 289).

ГЛАВА IX

Тепловые эффекты

А. Термохимические вычисления

214. Термохимические уравнения. Тепловые эффекты обычно относят к одному молю реагирующего вещества. Реже, главным образом при технических расчетах, их относят к 1 *кг* и в случае газов—к 1 $м^3$.

Тепловые эффекты можно вводить с соответствующим знаком в уравнения реакций. Например, уравнение

$$C + O_2 = CO_2 + 94{,}030$$

означает, что при сгорании одного грамматома углерода (графита) до CO_2 выделяется 94,030 *ккал* теплоты. Сокращенно это часто обозначают следующими способами:

$$(CO_2) = +94{,}030 \quad \text{или} \quad C + O_2 = +94{,}030$$

прибавляя, если нужно, индексы или другие условные обозначения, указывающие на агрегатное состояние или условия течения реакции.

В этой главе тепловые эффекты всюду даются в больших калориях на моль*.

215. Применение закона Гесса. Закон Г. И. Гесса о независимости теплового эффекта от пути процесса (§ 197) позволяет вычислять тепловые эффекты одних реакций из тепловых эффектов других реакций, более доступных точным измерениям, или из табличных данных.

Так, для вычисления теплоты перехода графита в алмаз $C_{гр.} \rightarrow C_{алм.}$, неосуществимого в условиях, допускающих прямые калориметрические измерения, можно воспользоваться легко измеримыми теплотами горения обеих модификаций углерода

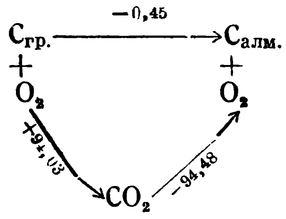
$$C_{гр.} + O_2 = CO_2 + 94{,}03$$

$$C_{алм.} + O_2 = CO_2 + 94{,}48$$

По закону Гесса прямой переход и этот же переход через промежуточное образование CO_2 дают одинаковый тепловой эффект.

* Отнесение тепловых эффектов к молю в дальнейшем особо оговорено лишь для сомнительных случаев.

Как ясно из схемы



искомая теплота $Q_p = 94{,}03 - 94{,}48 = -0{,}45$ получается вычитанием второго уравнения из первого.

Другой пример: превращение кислорода в озон, также не осуществимое в условиях точной калориметрии. Его тепловой эффект можно найти из тепловых эффектов окисления мышьяковистого ангидрида кислородом и озоном:

$$3As_2O_3 + 3O_2 = 3As_2O_5 + 3 \cdot 64{,}7$$

$$3As_2O_3 + 2O_3 = 3As_2O_5 + 3 \cdot 87{,}3$$

Вычитание второго уравнения из первого дает

$$3O_2 = 2O_3 - 3 \cdot 22{,}6$$

т. е. поглощение $^3/_2 \cdot 22{,}6 = 33{,}9$ *ккал* на *моль* озона.

Обобщение этих примеров приводит к правилу: с *термохимическими уравнениями можно производить те же алгебраические действия, что и с обычными алгебраическими уравнениями.*

Этот важный прием для вычисления тепловых эффектов непосредственно следует из закона Гесса. Расхождение полученных таким образом результатов с данными прямых измерений или вычислений из других реакций указывает на неточность тех или иных опытных величин, входящих в расчет; сам же закон Гесса, основанный на безупречном первом начале термодинамики, совершенно точен и не нуждается в специальных проверках.

Современные термохимические таблицы дают для большинства реакций совпадающие или близкие данные. Разные пути вычисления (основанные, в конечном счете, на непосредственно измеренных тепловых эффектах) дают для одной и той же реакции достаточно близкие результаты.

Так, для теплот горения при $p = \text{const}$ этана, этилена и водорода при 25° C (температура исходных газов и продуктов) лучшие современные измерения дают:

$$C_2H_6 + 3^1/_2O_2 = 2CO_2 + 3H_2O + 372{,}81$$

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + 337{,}28$$

$$H_2 + ^1/_2O_2 = H_2O + 68{,}32$$

(всюду жидкая вода). Вычитая первое уравнение из суммы второго и третьего, находим для теплоты гидрирования этилена:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 + 337{,}28 + 68{,}32 - 372{,}81$$

или $Q_p = 32{,}79$ в отличном согласии с прямыми измерениями, давшими $Q_p = 32{,}58$.

216. Теплоты образования и термохимические таблицы. Непосредственно измерить и собрать в таблицы тепловые эффекты всех бесчисленных реакций, с которыми приходится иметь дело в разных областях химии, было бы непосильной задачей. Закон Гесса позволяет находить тепловые эффекты любых реакций из сравнительно небольшого числа исходных данных, каковыми служат *теплоты образования* в неорганической химии и *теплоты горения* в органической химии.

Теплотой образования называется тепловой эффект, получающийся при образовании данного соединения из свободных элементов в *стандартных условиях*. Под последними полагают, если иное особо не оговорено, *стандартное состояние* (постоянная температура 25°С и постоянное давление 1 *ат*) всех веществ, участвующих в реакции, и то агрегатное состояние, в котором они обычно находятся в стандартных условиях. Например, теплота образования KCl предполагает реакцию между твердым калием и газообразным Cl_2 (не атомным Cl) с образованием кристаллического KCl. Для KBr и KJ бром предполагается жидким, а иод твердым.

Тогда, когда это возможно, теплоты образования непосредственно измеряют; чаще их вычисляют из тепловых эффектов соответственно подобранных реакций.

Например, для нахождения теплоты образования твердого $ZnCl_2$ можно воспользоваться следующими непосредственными калориметрическими измерениями:

$$Zn + 2HCl_{раств.} = ZnCl_{2\ раств.} + H_2 + 34{,}21$$

$$H_2 + Cl_2 + nH_2O = 2HCl_{раств.} + 2 \cdot 39{,}31$$

$$ZnCl_{2\ раств.} = ZnCl_{2\ тверд.} + nH_2O - 15{,}63$$

Суммирование этих трех уравнений дает:

$$Zn + Cl_2 = ZnCl_{2\ тверд.} + 97{,}20$$

или сокращенно

$$(Zn,\ Cl_2)_{тверд.} = +97{,}20$$

Теплоты образования органических соединений можно находить из теплот горения этих соединений и образующих их элементов. Примером может служить описанное в предыдущем параграфе вычисление теплоты гидрирования этилена $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 + 32{,}79$ из теплот горения C_2H_6, C_2H_4 и H_2. Теплоты

горения углерода и водорода совпадают с теплотами образования CO_2 и воды.

По наиболее достоверным данным для теплот образования и теплот горения составляют *термохимические таблицы*, представляющие собой необходимый материал для термохимических расчетов. Эти таблицы группируют по элементам или по типам соединений.

Тщательно и полно обработаны термохимические данные в книге Быховского и Россини (1936), а также в «International Critical Tables», воспроизведенных с дополнениями в «Справочнике» Технической энциклопедии и в «Таблицах физико-химических величин» Ландольта и Бернштейна, извлечение из которых дано в Спутнике химика*.

В большинстве европейских таблиц система знаков совпадает с принятой в этой книге: $+Q$ для экзотермических реакций и $-Q$ для эндотермических. В большинстве американских таблиц и в «Справочнике» Технической энциклопедии система знаков обратная. В них даны *стандартные теплосодержания* ΔH^0, представляющие собой разности теплосодержаний H^0 соединения и исходных элементов**. Согласно § 192 знак ΔH^0 обратный тому, который принят в термохимии для тепловых эффектов Q. Например, в этих обозначениях

$$C_{\text{алм.}} + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H^0_{298} = -94{,}48$$

Стандартное теплосодержание представляет собой избыток теплосодержания соединения над теплосодержанием образующих его элементов в стандартном состоянии (§ 300). Для элементов в стандартном состоянии величины ΔH^0 условно принимают равными нулю (из расчетов они выпадают).

217. Вычисление тепловых эффектов из термохимических таблиц. Рассмотрим реакцию

$$AB + CD = ABC + D + Q_p$$

где прямыми буквами обозначены элементы. Обозначив теплоты образования через q, имеем

$$A + B = AB + q_1$$

$$C + D = CD + q_2$$

$$A + B + C = ABC + q_3$$

* F. Bichowsky, F. D. Rossini, The Thermochemistry of the Chemical Substances, 1936.

Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величин, т. VII, 1931 и т. X, 1933.

Landolt-Börnstein-Roth, Physikalisch-chemische Tabellen, 2 основных тома, 1923 и 6 дополнительных, 1931—1935.

Спутник химика, т. IV, 1940.

** Стандартные термодинамические величины снабжают верхним индексом «0», а абсолютную температуру обозначают индексом внизу. Для 25°C этот индекс округлен до 298. Льюис и его школа применяют для внутренней энергии обозначение E вместо U.

Вычитая первые два уравнения из третьего, получаем

$$AB + CD = ABC + D + (q_3 - q_1 - q_2)$$

или

$$Q_p = q_3 - q_1 - q_2$$

Обобщая это, находим:

$$Q_p = \Delta q$$

т. е. *тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования реагирующих соединений.*

Сумма составляется по тому же образцу, что для теплоемкостей в § 198 (теплоты реагирующих веществ берутся со знаком минус, а продуктов — со знаком плюс, те и другие с коэфициентами, с которыми вещества входят в уравнение реакции).

Вещества, участвующие в реакции в виде элементов, находящихся в стандартных условиях, очевидно в суммирование не входят*; для них $q = 0$.

Для вычисления тепловых эффектов реакций с органическими соединениями теплоты образования можно также заменять непосредственно измеряемыми теплотами горения. Например, для реакции синтеза спирта

$$2CO + 4H_2 = H_2O + C_2H_5OH + Q_p$$

имеем

$$\text{(I)}\quad CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 + 67{,}64$$

$$\text{(II)}\quad H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + 68{,}32$$

$$\text{(III)}\quad C_2H_5OH + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O + 336{,}78$$

Составляя сумму 2 (I) + 4 (II) — (III), находим

$$Q_p = 2 \cdot 67{,}64 + 4 \cdot 68{,}32 - 336{,}78 = +71{,}78$$

Обобщая этот пример, находим, что *тепловой эффект реакции между органическими соединениями равен алгебраической сумме теплот горения реагирующих веществ.*

Теплоты горения элементов (углерода, водорода, азота, серы и т. д.) входят также в сумму, если эти элементы участвуют в реакции, но в нее не входят, конечно, термохимические данные, относящиеся к окончательным продуктам горения, т. е. H_2O, CO_2, SO_2 и др.

Для вычисления тепловых эффектов при иных температурах, чем стандартные, служат соотношения, выведенные в § 198. Они требуют знания зависимости теплоемкостей от температуры.

---

* Но, например, озон не представляет собой элемента кислорода в стандартных условиях и если он принимает участие в реакции, то для него надо положить $q = -33{,}9$ (теплота образования одного моля озона из кислорода).

В качестве примеров изменения Q_p реакций с температурой могут служить следующие данные:

$T°$ K	$2H_2+O_2=$ $=2H_2O$	$N_2+3H_2=$ $=2NH_3$	$C+O_2=$ $=CO_2$	$CO_2+C=$ $=2CO$	$CO+H_2O=$ $=CO_2+H_2$
0	+114,216	+18,60	+93,949	−39,59	+9,66
298,2	+115,602	+22,000	+94,030	−41,244	+9,836
500	+116,562	+24,44	+94,08	−41,50	+9,81
1000	+118,482	+26,75	+94,29	−43,44	+9,69
1500	+119,596		+94,70	−44,34	+9,60

Если, как это часто делают, теплоемкости заданы степенными рядами

$$C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 + \ldots$$

то применение соотношений (98) и (101) дает

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a_0 T + \frac{1}{2}\Delta a_1 T^2 + \frac{1}{3}\Delta a_2 T^3 + \ldots$$

или

$$Q_p = Q_0 - \Delta a_0 T - \frac{1}{2}\Delta a_1 T^2 - \frac{1}{3}\Delta a_2 T^3 - \ldots$$

где $Q_0 = -\Delta H_0$ есть тепловой эффект реакции при $T=0$*.

Сейчас для ряда веществ имеются готовые таблицы значений ΔH^0 при разных T, вычисленные с помощью точных квантовых формул. Их применение позволяет получать наиболее простым путем результаты с высокой степенью точности.

Часто в таблицах помещают разности $H_T^0 - H_0^0$ стандартного теплосодержания вещества при T и при $T=0$, вычисленные более точно, чем с помощью степенных рядов (подробнее см. § 301).

218. Влияние условий реакции. В технике и в большинстве химических расчетов приходится иметь дело с реакциями при постоянном давлении и вводить поэтому в расчет величины Q_p. Прямые же калориметрические измерения часто ведутся в условиях постоянного объема и дают Q_v. Разность между ними соответствует работе расширения при $p=\text{const}$, что было рассмотрено в § 190.

Если изменение объема при реакции невелико (твердые и жидкие вещества), то работа расширения $p\Delta v$ мала, и можно считать $Q_p=Q_v$. Например, для $CuSO_4+5H_2O_{жидк.}=CuSO_4\cdot 5H_2O_{крист.}$ первоначальные объемы (1 моль соли +5 молей воды) равны $44+5\cdot 18=134$ *см*³, а конечный 111 *см*³. Отсюда: $\Delta v=0{,}023$ *л* и $p\Delta v=0{,}023$ *л·ат* $=0{,}00056$ *ккал* (0,003% от всей теплоты гидратации).

* При применении степенных рядов для теплоемкостей величины Q_0 в известной мере фиктивны, так как эти ряды непригодны для низких температур.

Для реакций с участием газов эта поправка, наоборот, становится значительной и ею нельзя пренебрегать. Таким образом, соотношение (100)

$$Q_p - Q_v = -\Delta\nu \cdot RT$$

в котором принято во внимание приращение $\Delta\nu$ числа молей лишь газообразных компонентов реакции, достаточно точно. При расчете надо брать $R=0{,}001987$, если Q даны в больших калориях.

Например, для горения водорода до жидкой воды в открытом калориметре

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_{жидк.}$$

величина Q_p равна 68,318. Для этой реакции

$$\Delta\nu = 0 - \frac{3}{2} = -\frac{3}{2} \text{ и } Q_p - Q_v = -\Delta\nu \cdot RT = \frac{3}{2} \cdot 0{,}001987 \cdot 293 = 0{,}873 \text{ ккал}$$

откуда $Q_v = 68{,}318 - 0{,}873 = 67{,}445$.

В технике различают для горючих веществ *верхний* и *нижний пределы* теплот горения. Первый предполагает, что пары образовавшейся воды целиком сконденсировались, а окислы азота и серы растворились в воде. Второй предполагает продукты горения в виде газов. Нижний предел меньше верхнего на теплоту конденсации паров воды и теплоту растворения в ней упомянутых окислов. Эту разницу легко вычислить, зная элементарный состав топлива или анализ продуктов его горения. В таблицах дается обычно верхний предел.

В вышеприведенном примере нижний предел (сгорание водорода до водяного пара) меньше верхнего на 11,19 *ккал* (теплота конденсации 1 моля воды). Для нижнего предела $\Delta\nu = 1 - {}^3/_2 = -{}^1/_2$, так что $Q_p - Q_v = 0{,}29$ *ккал*.

219. Точность термохимических данных. Из предыдущего ясно, что тепловые эффекты обычно вычисляются из табличных данных (теплот образования, теплот горения или тепловых эффектов других реакций) в виде разностей. Если это малые разности больших чисел, то относительные ошибки сильно возрастают. Например, для перехода графита в алмаз выше было получено 94,03—94,48= —0,45 *ккал*. Если обе теплоты горения ошибочны до 0,1%, то ошибка в разности может достигнуть 0,2 *ккал*, или почти 50%.

Поэтому к точности калориметрических измерений и термохимических таблиц надо предъявлять высокие требования, которые, к сожалению, далеко не всегда выполняются. В тщательных современных измерениях теплот горения точность достигает 0,02%; теплоты остальных реакций измерены значительно менее точно и недостоверны до величин порядка 0,1 *ккал*, а иногда даже до десятка *ккал* на *моль*. При выборе термохимических данных необходима тщательная их критическая оценка.

Главный источник ошибок в калориметрических измерениях—потеря теплоты на лучеиспускание, а также неполное или неоднозначное течение реакции. Первая устраняется, но неполно, введением соответствующих поправок или применением адиабатических калориметров.

Измерения тепловых эффектов ведут начало еще от М. В. Ломоносова и Лавуазье. Во второй половине XIX в. огромный опытный материал был собран Бертело во Франции и Ю. Томсеном в Дании. В России во второй половине XIX в. и в начале XX в. измерения теплот горения высокой точности производились Н. Н. Бекетовым, В. Ф. Лугининым и его школой (П. В. Зубов и др.), а также В. Свентославским и А. Н. Щукаревым.

Из новых исследований следует отметить очень точные измерения теплот горения Россини. Новые данные большей частью дают результаты, близкие к тем, которые раньше были получены Бертело и, особенно, Томсеном, однако значительно превосходят их в точности.

Б. Некоторые закономерности

220. Принцип максимальной работы. В 1867 г. Бертело предложил свой «принцип максимальной работы» для определения направления, в котором происходят процессы в термодинамических системах. Согласно этому принципу все самопроизвольные процессы идут в сторону наибольшего выделения теплоты. Принцип Бертело основан на правильной предпосылке: самопроизвольные процессы идут в том направлении, при котором они совершают наибольшую работу. Однако неверно в нем то, что эта максимальная работа отождествлена с тепловым эффектом. Согласно принципу Бертело невозможны самопроизвольные эндотермические процессы, между тем как на самом деле они происходят. Общеизвестный факт обратимости всех химических реакций показывает, что в равновесном состоянии эти реакции могут итти самопроизвольно в обоих направлениях, из которых в одном они экзотермичны, а в другом—эндотермичны.

Принцип Бертело продолжительное время господствовал в химии из-за недооценки второго начала термодинамики, согласно которому максимальная работа измеряется не тепловым эффектом, а уменьшением свободной энергии системы. Однако в ряде случаев максимальная работа реакции близка к тепловому эффекту, и тогда с помощью термохимических таблиц принцип Бертело может дать качественно правильную оценку устойчивости соединений и направления реакций. Это имеет место в твердых и жидких системах при не слишком высоких температурах. Можно, однако, привести ряд примеров, когда даже в таких системах масимальная работа и тепловой эффект отличаются не только по величине, но и по знаку (самопроизвольно идущие эндотермические реакции). В этих случаях применение принципа Бертело дало бы совершенно ошибочные результаты.

Принцип Бертело сыграл очень полезную роль в истории химии тем, что он стимулировал обширные исследования в области термохимии и послужил отправным положением для теоремы Нернста (§ 283).

Согласно второму началу термодинамики разность между тепловым эффектом Q и максимальной работой A, измеряющей химическое сродство, равна $-T\frac{dA}{dT}$ (§ 242). Лишь при $T=0$, когда $A=Q$, принцип Бертело всегда верен. Чем выше температура, тем больше разность и тем осторожнее надо пользоваться этим принципом.

221. Теплоты плавления и испарения. Теплоты плавления всегда отрицательны, так как при плавлении надо затратить значительное количество энергии на разрушение кристаллической решетки. Не следует, однако, отождествлять энергию решетки (§ 134) с теплотой плавления. Первая предполагает удаление составных частей решетки друг от друга на столь значительные расстояния, что их взаимодействием можно пренебрегать, между тем как при плавлении они остаются тесно сближенными. Это сближение ведет к компенсации большей части той энергии, которая затрачивается на полное распадение решетки.

Теплоты испарения также всегда отрицательны, так как при образовании пара из жидкости молекулы раздвигаются и нужно затратить значительную энергию на преодоление сил притяжения между ними. Из разных эмпирических соотношений между теплотой испарения (λ_e) и другими свойствами следует упомянуть известное *правило Трутона*

$$\frac{\lambda_e}{T_e} = 0{,}020 - 0{,}022 \qquad (114)$$

где T_e—абсолютная температура кипения при 1 *ат* (λ_e дано в *ккал/моль*).

Это правило перестает быть верным для веществ с низкими T_e и для сильно ассоциированных жидкостей. Оно полезно для оценки теплот испарения тех веществ, о которых отсутствуют табличные данные, и при некоторых технологических расчетах.

Нернст (1906) дал более точную полуэмпирическую формулу, справедливую также и при малых T_e:

$$\frac{\lambda_e}{T_e} = 0{,}0095 \lg T_e - 0{,}000007 \cdot T_e$$

Еще лучше вторая формула Нернста (1916):

$$\frac{\lambda_e}{T_e} = \frac{0{,}004571}{1 - T_e/T_c}(1 - 1/p_c)$$

где индекс c относится к критическому состоянию.

Аналогичное правилу Трутона соотношение между теплотами (λ_f) и абсолютными температурами (T_f) плавления твердых элементов

$$\frac{\lambda_f}{T_f} = 0{,}002 - 0{,}003$$

имеет много исключений.

Если сравнивать жидкости при тех температурах T', когда их насыщенные пары имеют одинаковый молярный объем, то отношение λ_e/T' значительно постояннее, чем отношение Трутона. Например, при $v=200$ *л/моль* для разнообразных жидкостей это отношение равно 0,0265—0,0275. Исключение составляют сильно ассоциированные жидкости (NH_3, H_2O, C_2H_5OH и т. д.), для которых оно значительно выше.

222. Теплоты образования. Поисками различных эмпирических закономерностей для теплот образования много занимались Ю. Томсен и др. Большинство из этих закономерностей основано на старых, не всегда достоверных данных и не выдерживает широкой проверки.

Следует, однако, отметить правило А. М. Беркенгейма (1925), согласно которому в одной и той же группе или в одном и том же ряду периодической системы теплота образования соединения равна среднему арифметическому из теплот образования аналогичных соединений из обоих соседних элементов, между которыми расположен данный элемент. При этом надо относить теплоты к одному атому второго (присоединяемого) элемента. Например:

$(Na,\ {}^1/_2Cl_2) = 97{,}9 \qquad {}^1/_2(Mg,\ Cl_2) = 75{,}5 \qquad {}^1/_3(Al,\ {}^3/_2Cl_2) = 53{,}7$

причем ${}^1/_2\ (97{,}9 + 53{,}7) = 75{,}8$.

В общих чертах, в пределах ряда или группы теплоты образования имеют тенденцию расти с ростом атомного веса металла и падать с ростом атомного или молекулярного веса кислотного остатка. Теплоты образования аналогичных соединений в триадах (например Fe, Co, Ni) почти одинаковы.

Теплота присоединения каждого следующего атома к металлу меньше, чем предыдущего. Например:

$$(Fe,\ Cl_2) = 82{,}1 \qquad (FeCl_2,\ {}^1/_2Cl_2) = 16{,}9$$

223. Теплоты растворения. Растворение может сопровождаться как выделением, так и поглощением теплоты, в зависимости от природы растворителя и растворяемого вещества. Теплоту растворения относят к одному молю растворяемого вещества и обычно находят прямыми калориметрическими измерениями. Ее величина зависит от того, происходит ли растворение в чистом растворителе или в уже готовом растворе, а также от начальной и конечной концентраций последнего. Величина, обычно фигурирующая в термохимических таблицах, есть теплота растворения одного моля в столь большом количестве растворителя, что дальнейшее прибавление последнего не дает добавочного теплового эффекта (для этого достаточно нескольких сотен молей растворителя).

Грубо приближенно теплоту растворения можно расчленить на два слагаемых:

$$Q = Q_1 + Q_2$$

из которых Q_1 есть теплота перехода растворяемого вещества в то состояние, в котором оно существует в растворе, и Q_2 теплота сольватации. Последняя всегда положительна, и знак Q зависит от величины и знака Q_1.

Для газов $Q_1>0$. Это теплота конденсации до объема раствора. Поэтому $Q>0$, т. е. растворение газов всегда сопровождается выделением теплоты, особенно большим, если газ реагирует с растворителем (например, растворение SO_3, N_2O_5, P_2O_5 в воде).

Для твердых тел $Q_1<0$. Это теплота разрушения кристаллической решетки, имеющая отрицательную величину.

Знак Q зависит от того, какое из обоих слагаемых преобладает. Обычно у веществ, склонных к сольватации, образованию кристаллогидратов и т. п., Q_2 велико и растворение сопровождается выделением теплоты. У солей с прочной ионной решеткой (большие Q_1) и к тому же не имеющих склонности к сольватации, а также у кристаллогидратов слагаемое Q_1 преобладает над Q_2 и растворение сопровождается поглощением теплоты, часто столь большим, что им пользуются в лабораториях для охлаждения (разные холодильные смеси из воды или снега с $NaNO_3$, NH_4NO_3, $CaCl_2$ и т. д.).

Величина Q_2 теплоты сольватации солей может быть вычислена в виде разности между теплотой растворения Q и энергией решетки $Q_1=-U$ (§ 134). Эта же величина может быть вычислена в виде суммы *теплот гидратации ионов*, для которых Борн (1921) дал формулу, основанную на законе Кулона:

$$Q_2=\frac{(ez)^2}{r}\left(1-\frac{1}{D}\right)$$

где e—заряд электрона; z—валентность иона; r—его радиус и D—диэлектрическая постоянная растворителя (для перехода к *ккал/моль* надо умножить на $1{,}45\cdot10^{13}$). Оба способа дают для солей удовлетворительные хотя и не вполне согласные результаты.

Теплоту растворения 1 моля в n молях растворителя (Q_n) называют *интегральной теплотой растворения*. Упомянутая выше табличная величина есть Q_n для $n\to\infty$ (*«первая» теплота растворения*). Если n отвечает насыщенному раствору, то Q_n называется *«полной» теплотой растворения*. Величины Q_n для разных n лежат между обоими этими пределами.

Теплота δQ_n растворения 1 моля в очень большом количестве уже готового раствора концентрации $1:n$ называется *диференциальной теплотой растворения*. При $n\to\infty$, очевидно, $\delta Q_n=Q_n$, а если n соответствует насыщенному раствору, то δQ_n называется *«последней» теплотой растворения*.

Термодинамика дает соотношение

$$\delta Q_n=Q_n-n\frac{dQ_n}{dn}$$

позволяющее вычислять δQ_n из $Q_n=f(n)$ или наоборот.

Для KCl в воде при 25° величина Q_n изменяется от —4,315 («первая» теплота) до —3,691 («полная» теплота), а δQ_n от —4,315 до —3,291 *ккал/моль* («последняя» теплота). При $n=25$, $Q_n=-3{,}974$ и $\delta Q_n=-3{,}672$ *ккал/моль*.

В очень разбавленных растворах величины Q_n и δQ_n совпадают и перестают зависеть от n.

224. Теплоты разбавления. Разбавление раствора сопровождается тепловым эффектом, величина которого тем меньше, чем более разбавлен первоначальный раствор. В пределе при беско-

нечном разбавлении теплота разбавления равна нулю, что соответствует закону Джоуля для идеальных газов (§ 191)—независимости внутренней энергии от объема.

Точные измерения показали, что даже очень разбавленные растворы, например 0,001 н., все же дают небольшой тепловой эффект при их разбавлении, особенно, если это растворы сильных электролитов.

225. Сильные электролиты. Ряд интересных термохимических закономерностей обнаруживают сильные электролиты в растворе, где их можно считать целиком распавшимися на ионы при любых концентрациях.

Нейтрализация любой сильной кислоты любым сильным основанием в водном растворе дает один и тот же тепловой эффект: 13,60 *ккал* на эквивалент кислоты или основания. Это справедливо для очень разбавленных растворов. В концентрированных растворах наблюдаются отклонения на величины меньше 1 *ккал*, зависящие от побочных причин. Закон *постоянства теплот нейтрализации* легко объясним в свете теории электролитической диссоциации и в свое время был важным доводом в ее пользу.

Рассмотрим для примера реакцию

$$HCl + KOH = H_2O + KCl$$

которая ввиду полной диссоциации HCl, KOH и KCl (сильные электролиты) и очень малой диссоциации воды протекает на самом деле следующим образом:

$$(H^+ + Cl^-) + (K^+ + OH^-) = H_2O + (K^+ + Cl^-)$$

или

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

независимо от природы катиона основания и аниона кислоты. Величина 13,60 *ккал* соответствует этой последней реакции, которую более точно изображать в виде

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$$

так как в растворе свободных H^+ нет, а они соединены с молекулами воды, образуя гидроксониевые ионы $H_2O \cdot H^+$ или H_3O^+.

По сходным причинам смешение разбавленных растворов солей, представляющих собой сильные электролиты, не сопровождается тепловым эффектом (*закон термонейтральности*, открытый Г. И. Гессом, 1841). Например, в растворах LiCl и KBr не происходит реакции обмена $LiCl + KBr = LiBr + KCl$, которая давала бы тепловой эффект, а оба раствора как до смешения, так

и после него содержат лишь свободные гидратированные ионы Li^+, K^+, Cl^- и Br^-.

Однако закон термонейтральности не соблюдается при выпадении нерастворимого осадка. Например, при смешении растворов $AgNO_3$ и KCl ионы NO_3^- и K^+ остаются свободными, но ионы Ag^+ и Cl^- соединяются в твердый $AgCl$, что сопровождается выделением *теплоты осаждения*, обратной теплоте растворения.

Закономерности для теплот разбавления сильных электролитов будут рассмотрены в § 418.

Слабые электролиты не подчиняются обоим законам, так как они в растворе неполностью диссоциированы. При нейтрализации к постоянной теплоте реакции $H^+ + OH^- = H_2O$ прибавляются разные для каждого случая теплоты диссоциации исходных кислоты и основания и теплоты воссоединения ионов в соль (если последняя тоже представляет собой слабый электролит). При смешении растворов солей, представляющих собой слабые электролиты, аналогичные тепловые эффекты связаны с изменением степеней диссоциации.

Из отклонения слабых электролитов от постоянства теплот нейтрализации могут быть вычислены теплоты их диссоциации в растворе (на гидратированные ионы).

В. Теплоты горения органических соединений

226. Закономерности в теплотах горения. Теплоты горения органических соединений обнаруживают ряд закономерностей*. Наиболее важная из них заключается в том, что во всех гомологических рядах теплота горения увеличивается с каждой CH_2-группой приблизительно на одну и ту же величину 153—160 *ккал*, независимо от ряда. Табл. 30 (главным образом, по новым данным Россини) дает этому ряд примеров. Для предельных углеводородов нормального строения, для которых калориметрические данные особенно достоверны, эта разность правильно уменьшается от 157,8 до 157,0 *ккал***. Возможно, что довольно значительные колебания величины этой разности в других рядах зависят лишь от неточности измерений.

Таким образом, можно довольно точно вычислить теплоты горения членов гомологического ряда, зная теплоту горения одного из них.

Теплоты горения изомеров отличаются на небольшие величины (обычно порядка нескольких *ккал*); они больше у соединений с прямой цепью, чем у их изомеров с разветвленной цепью, и больше у цис-изомеров, чем у транс-изомеров. В качестве примера можно привести бутены (числа показывают разности теп-

* Подробнее: И. А. Каблуков, Термохимия, 1934.

** Первый член ряда, как и для большинства других свойств, правильно изменяющихся в гомологических рядах, несколько отступает от общей закономерности.

Таблица 30

Теплоты горения в гомологических рядах

Углеводороды *	Q_p	Δ	Спирты **	Q_p	Δ	Кислоты ***	Q_p	Δ
CH_4	212,801		CH_3OH	173,64		CH_3COOH	209,6	
C_2H_6	372,827	160,03	C_2H_5OH	326,66	153,0	C_2H_5COOH	367,6	158,0
C_3H_8	530,612	157,79	н. C_3H_7OH	482,15	155,6	н. C_3H_7COOH	524,8	157,2
н. C_4H_{10}	688,050	157,44	н. C_4H_9OH	638,10	155,9	н. C_4H_9COOH	682,3	157,5
н. C_5H_{12}	845,329	157,28	н. $C_5H_{11}OH$	794,30	156,2	н. $C_5H_{11}COOH$	839,2	156,9
н. C_6H_{14}	1002,40	157,07	н. $C_6H_{13}OH$	950,55	156,3	н. $C_6H_{13}COOH$	995,5	156,3
н. C_7H_{16}	1159,40	157,00	н. $C_7H_{15}OH$	1107,05	156,5	н. $C_7H_{15}COOH$	1152,8	157,3
н. C_8H_{18}	1316,40	157,00	н. $C_8H_{17}OH$	1263,60	156,6	н. $C_8H_{17}COOH$	1310,7	157,9

Углеводороды *	Q_p	Δ	Углеводороды *	Q_p	Δ
C_2H_4 (этилен)	337,25		C_2H_2 (ацетилен)	308,61	
C_3H_6 (пропилен)	492,01	154,8	C_3H_4 (метилацетилен) .	463,04	154,4
C_4H_8 (1-бутен)	649,78	157,8	C_4H_6 (диметилацетилен)	616,28	153,2
C_5H_{10} (1-пентен)	810,35	160,6			

* Газообразные при 18°С. ** Жидкие при 18°С. *** Жидкие при 20°С.

лот горения 1-бутена $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ и соответствующего его изомера):

$$\text{цис-2-бутен}\ CH_3{-}\underset{H}{C}{=}\underset{H}{C}{-}CH_3 \ldots 1{,}84\ \textit{ккал}$$

$$\text{транс-2-бутен}\ CH_3{-}\underset{H}{C}{=}\overset{H}{C}{-}CH_3 \ldots 2{,}79\ \text{»}$$

$$\text{изобутен}\ (CH_3)_2C{=}CH_2 \ldots 3{,}85\ \text{»}$$

Теплоты горения органических соединений связаны определенными соотношениями с их элементарным составом и строением. Попытки установить эти соотношения делались издавна. Так, Вельтер (1832) нашел, что теплоты горения разных органи-

ческих веществ пропорциональны количеству кислорода, идущего на их сжигание. Это количество Вельтер находил, окисляя вещество глетом и взвешивая количество восстанавливающегося при этом свинца. Одному грамму кислорода отвечало 3,00 *ккал*, что равно теплоте горения угля (по новым данным: 94,03/32 = 2,94 *ккал* на 1 *г* затраченного кислорода).

Д. П. Коновалов (1917) развил правило Вельтера и дал формулу

$$Q_v = 48{,}80\ n + 10{,}60\ m + X \ \text{ккал/моль}$$

где первый член отвечает правилу Вельтера, так как n равно числу грамматомов кислорода, необходимого для сжигания одного моля соединения, и 48,80—количество *ккал*, выделяемых при сжигании угля одним грамматомом кислорода (по более новым данным 47,02 *ккал*). Второй член дает поправку на конденсацию воды; в нем m—число молей образующейся воды и 10,60—теплота ее конденсации. Для соединения с эмпирической формулой $C_xH_yO_z$, очевидно, $n = 2x + {}^1/_2 y - z$ и $m = {}^1/_2 y$. Поправочное слагаемое X было Коноваловым названо термической характеристикой. Оно постоянно в пределах каждого гомологического ряда, равно нулю для предельных соединений и растет тем больше, чем дальше соединение от насыщения (например $X = 60$ для ацетиленового ряда). Величина X велика у животных и растительных продуктов и уменьшается по мере их распада. Это можно проследить на твердом топливе, где X падает с его возрастом, доходя до нуля у антрацита.

Для вычисления теплотворной способности топлива по его элементарному составу был предложен ряд формул, получивших значительное распространение и дающих хорошие результаты, но, конечно, гораздо менее точных, чем непосредственные калориметрические измерения. Наилучшие из них:

формула Д. И. Менделеева

$$Q_v = 81{,}0 \cdot C + 300 \cdot H + 26\,(O - S) - 6\,(9 \cdot H + W)$$

формула VDI

$$Q_v = 80{,}8 \cdot C + 289\,(H - O/8) + 25{,}0 \cdot S - 6 \cdot W$$

и формула Штейнера

$$Q_v = 81 \cdot C + 345\,(H - O/16) - 9 \cdot O + 25 \cdot S - 6\,(W + 9 \cdot H)$$

В них C, H, O, S и W—весовые проценты углерода, водорода, кислорода, серы и влаги в топливе. Эти формулы отвечают нижнему пределу теплотворной способности топлива в *ккал* на 1 *кг* при $v = \text{const}$ (§ 218). Все эти формулы представляют собой видоизменения старой формулы Дюлонга, основанной на не очень точном допущении, согласно которому элементы в топливе имеют те же теплоты горения, что и в свободном виде.

227. Теплоты образования. Теплоты образования органических веществ легко могут быть вычислены из их теплот горения и из теплот горения углерода и водорода (§ 217). Для последних Россини (1940) предлагает следующие наиболее достоверные в данное время значения, ошибку которых он оценивает примерно в 0,02%:

	При 298,2°K	При 0°K
$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O_{жидк.}$	$68{,}318_1$	$66{,}294_2$
$C_{графит} + O_2 = CO_2$ . . .	$94{,}029_8$	$93{,}777_9$

В современных термохимических таблицах для органических соединений чаще приводят теплоты образования, чем теплоты горения. Закономерности, которым они подчиняются, легко могут быть выведены из соответствующих закономерностей для теплот горения. В § 178 даны указания о способах приближенного вычисления теплот образования органических соединений из их строения.

228. Измерение теплот горения. Измерение теплот горения (Q_v) достигло высокой точности после того, как Бертело (1881) предложил вести сжигание в чистом кислороде под давлением порядка 25 *ат*. Этим достигаются быстрота и полнота горения. Для сжигания пользуются толстостенной стальной калориметрической бомбой с вентилями для впуска кислорода и выпуска продуктов горения, которые можно анализировать. Образец помещается в шамотовой, кварцевой или платиновой чашечке и зажигается электрическим запалом.

Бомба помещается в обыкновенный калориметр, водяной эквивалент которого (вместе с бомбой) определяется сжиганием точной навески совершенно чистой бензойной кислоты ($Q_v = 6{,}324$ *ккал*$_{15°}$/*г* при 20°). Для самых точных работ определяют водяной эквивалент, нагревая бомбу внутри определенным количеством электрической энергии.

Калориметрическая бомба получила широкое применение в производственных лабораториях для контроля качества топлива.

Величину Q_p для газов чаще всего определяют в открытом трубчатом калориметре Юнкерса, в котором сжигают определенный объем газа.

ГЛАВА X

Второе начало термодинамики

А. Основные положения

229. Содержание второго начала. Первое начало термодинамики недостаточно для полного описания термодинамических процессов. Оно позволяет точно найти их энергетические балансы, но не дает никаких указаний об их направлении и о возможности действительной реализации процессов, хотя бы и не противоречащих первому началу.

Эта неопределенность кроется уже в самом уравнении (81) первого начала, согласно которому одному и тому же приращению ΔU внутренней энергии отвечает строго определенная разность $q—A$ поглощенной теплоты и совершенной работы, однако с любым распределением энергии между обоими слагаемыми.

Можно привести многочисленные примеры процессов, не находящихся в противоречии с первым началом и все же не осуществимых. Например, можно нагреть жидкость термостата, погрузив в нее проволоку, соединенную с электрическим аккумулятором, или вращая в ней с трением мешалку, приводимую в движение падающим грузом; нельзя, однако, обратить эти процессы так, чтобы зарядить аккумулятор, погружая проволоку в нагретый термостат, или заставить мешалку поднять груз на прежнюю высоту за счет одного лишь отнятия от термостата полученной им теплоты трения.

Таким образом, для достаточно полного описания термодинамических процессов к первому началу надо добавить другую общую закономерность, позволяющую находить направление и устанавливать возможность или невозможность этих процессов. Такая закономерность составляет предмет второго начала термодинамики.

Важность рассматриваемой проблемы для техники заключается в том, что полное превращение какого-либо запаса теплоты в полезную работу невозможно. Тепловые машины разных типов представляют собой периодически действующие приборы, экономичность которых зависит от степени полноты такого превращения. Второе начало устанавливает для него границы и указывает те условия, при которых оно будет наибольшим.

Впервые основное положение второго начала термодинамики о невозможности самопроизвольного перехода теплоты от менее теплого тела к более теплому (см. ниже) было с полной отчетливостью формулировано в 1747 г. М. В. Ломоносовым*.

Сади Карно, который в 1824 г. установил границы возможного превращения теплоты в полезную работу, формулировал второе начало термодинамики и нашел ряд следствий из него.

В середине XIX в. Клаузиус, Максвелл и Кельвин развили эти идеи и показали, что второе начало термодинамики принадлежит к числу основных и наиболее важных законов природы, значение которого далеко выходит за рамки первоначально поставленной теплотехнической задачи. Позже Максвелл, Больцман и Гиббс установили связь второго начала термодинамики с молекулярно-кинетическими представлениями, что привело к созданию статистической механики с разнообразными ее применениями.

Значение второго начала термодинамики для химии можно пояснить следующим типичным примером. Эквимолярная смесь азота, водорода и аммиака заполняет сосуд под умеренным давлением при высокой температуре, когда реакции идут быстро. Реакция $N_2+3H_2=2NH_3$ в этой смеси мыслима в обоих направлениях, одинаково не противоречащих первому началу. В действительности же в указанных условиях она идет лишь в сторону разложения аммиака до тех пор, пока его не останется в смеси очень малое, но вполне определенное количество. После этого реакция останавливается и наступает состояние, называемое химическим равновесием. Очевидно, что выбранные условия мало пригодны для синтеза аммиака: азотно-водородная смесь прореагирует лишь в очень малой доле и значительных количеств аммиака получить из нее не удастся. Второе начало позволяет все это предвидеть, указать зависимость равновесных концентраций от давления и температуры и выбрать наиболее благоприятные условия для получения нужных продуктов. Действительно, созданию важной промышленности синтетического аммиака предшествовало термодинамическое исследование, установившее оптимальные условия реакции.

Второе начало термодинамики дает ответ также и на ряд других физико-химических задач, с которыми приходится постоянно встречаться как в теории, так и в технологической практике.

---

* «...холодное тело В, погруженное в (теплое) тело А, не может воспринять бо́льшую степень теплоты, чем какую имеет А».

(«Размышление о природе теплоты и холода». Труды М. В. Ломоносова по физике и химии, изданные Б. Н. Меншуткиным, стр. 109, 1936).

230. Обратимые и необратимые процессы. Второе начало термодинамики тесно связано с обратимостью процессов. Если процесс можно реализовать не только в прямом, но и в обратном направлении, и при этом так, чтобы не только сама система, но и окружающая ее среда вернулись точно в первоначальное состояние, то он называется *обратимым*. Если в результате прямого и следующего за ним обратного процесса в системе или в окружающей ее среде остались неисчезающие изменения, то процесс *необратим*.

Важно подчеркнуть, что одной лишь возможности вернуть систему в первоначальное состояние недостаточно для обратимости. Это всегда возможно сделать тем или иным путем. Надо, чтобы это можно было сделать так, чтобы также и окружающая среда вернулась в исходное состояние.

Примером полной обратимости может служить движение чисто механической системы, где отсутствуют трение и другие источники теплоты. После полного колебания математического маятника (без трения) ни в нем, ни в окружающей его среде не останется никаких изменений. Колебания реального физического маятника уже не будут обратимыми. При каждом взмахе часть его энергии превращается в теплоту трения, колебания постепенно затухают и, наконец, прекращаются. Совершенно очевидно, что нельзя снова вернуть такому маятнику первоначальное колебательное движение за счет одного лишь возвращения ему того количества теплоты, которое образовалось от трения. Дальше мы увидим, что это нельзя сделать и никакими косвенными путями без того, чтобы не оставить в окружающей среде длительных изменений. Общее доказательство этого положения дается при помощи второго начала термодинамики, согласно которому превращение механической работы в теплоту вообще не может быть обратимым процессом.

Можно привести многочисленные другие примеры необратимых процесов, идущих спонтанно (самопроизвольно, без внешних воздействий) в одном лишь определенном направлении. Обращение их возможно лишь искусственным путем, с применением внешних воздействий, неминуемо оставляющих изменения в системе или в среде; устранение этих изменений, в свою очередь, невозможно без применения других необратимых процессов, также не проходящих бесследно.

Из наиболее очевидных случаев такой необратимости, кроме уже рассмотренного возникновения теплоты при трении, следует упомянуть:

а) переход теплоты от более теплого тела к менее теплому (безразлично, путем ли конвекции или лучеиспускания);

б) быстрые химические реакции (например взрывные);

в) замерзание переохлажденной жидкости или испарение перегретой жидкости;

г) расширение газа в пустоту;

д) взаимная диффузия газов или жидкостей.

Все эти очевидные примеры одностороннего течения процессов обладают существенным общим признаком: в них явно или неявно принимают участие тепловые явления. В последних двух примерах процесс вызван беспорядочным движением молекул, энергия которого служит источником теплоты.

Легко ответить на вопрос, в каком направлении идут спонтанные необратимые процессы: они всегда направлены в сторону приближения к равновесному состоянию и прекращаются, когда это состояние достигнуто.

При теплопередаче равновесие определяется равенством температур, при химической реакции—соотношением концентраций, соответствующим химическому равновесию, при расширении газа—равенством давлений, при диффузии—равенством концентраций и т. д.

Вообще состояние *термодинамического равновесия* характеризуется тем, что система, способная обмениваться энергией с окружающей средой, остается как угодно долго неизменной (в термодинамическом смысле) до тех пор, пока не изменятся внешние условия.

В природе нет вполне обратимых термодинамических процессов*. Всегда имеются источники необратимости в виде трения, превращения электрической, световой и прочей энергии в теплоту и т. д. Вполне обратимые термодинамические процессы представляют собой такую же абстракцию, как, например, рассмотренный выше математический маятник. Однако многие процессы можно вести в таких условиях, чтобы их отклонение от обратимости было как угодно малым. Для этого надо их вести через непрерывную последовательность таких бесконечно малых изменений, при которых состояние системы всегда лишь бесконечно мало отличается от равновесного. Понятно, что такие процессы надо вести бесконечно медленно, так как на каждую из бесконечно большого числа стадий надо затратить некоторое время. Это условие ведения процессов гарантирует их обратимость, так как равновесное состояние характеризуется тем, что оно допускает бесконечно малые обратимые отклонения от него в обе стороны. По этой причине при изменении направления таких процессов можно не только вернуть систему и окружающую ее среду в первоначальное состояние, но и заставить их обратно пройти в точности те же изменения, что и при прямом процессе.

Таким образом, *для того чтобы процесс был обратимый, достаточно, чтобы он в каждой самой малой своей стадии был беско-*

* Мы не рассматриваем такие нетермодинамические процессы, как движение небесных тел, внутриатомные движения и т. д. Они лишь в специальных случаях рассматриваются с термодинамической точки зрения.

нечно близким к равновесному состоянию. Этот признак обратимости достаточен для наших целей.

Для конкретизации высказанных положений можно рассмотреть простой пример изотермического расширения идеального газа. Поместим последний в цилиндр с поршнем, погруженный в термостат достаточно больших размеров. Поршень установится на такой высоте, что его вес точно уравновесит давление газа. Наложение гири на поршень сожмет газ до нового состояния равновесия и теплота сжатия будет отдана термостату. После снятия гири поршень снова поднимется и газ расширится, отнимая от термостата теплоту, переданную ему при сжатии. Этот процесс не будет, однако, равновесным, так как лишь в последний момент движения поршня его вес будет равен давлению газа. Поэтому он необратим: после обратного расширения в термостате окажется некоторый избыток теплоты, и газ не вернется точно к первоначальному объему. Вызвано это образованием теплоты трения при движении поршня и другими необратимыми процессами (например переходом теплоты от более нагретого газа к менее нагретому термостату при сжатии и обратно—при расширении).

Если же поршень нагружать и разгружать последовательными бесконечно малыми порциями, то его вес всегда будет бесконечно мало отличаться от давления газа, движение его будет бесконечно медленным и температуры газа и термостата будут отличаться друг от друга на бесконечно малую величину. В этом случае процесс будет в каждой стадии обратимым и после завершения цикла, состоящего из сжатия и расширения, никаких изменений ни в цилиндре с газом, ни в термостате не останется.

231. Формулировка второго начала. Сущность второго начала термодинамики до известной степени содержится в фактах, описанных в двух предыдущих параграфах. Очевидно, что они основаны не на отвлеченных представлениях или теоретических выводах, а на результатах непосредственного опыта. Задача заключается в том, чтобы их обобщить и сделать из такого обобщения возможно более далеко идущие выводы.

Бесполезно было бы пытаться вывести второе начало из каких-либо других, не содержащих его законов или теорий, так как оно относится к особому кругу вопросов, не рассматриваемых в других отделах физики*. Его, как и первое начало, надо строить на обобщении опытных фактов. Однако в отличие от первого начала, применимого к любым энергетическим процессам, второе начало рассматривает более специальную область: необратимость тепловых явлений. Это свойство ставит такие явления в особое положение среди других физических явлений.

* Исключением является статистическая механика, тесно связанная со вторым началом термодинамики и частично основанная на нем.

Основывая обобщение на разных сторонах явления необратимости тепловых процессов, можно притти к разным формулировкам второго начала, но вполне эквивалентным друг другу в том смысле, что если одна из них постулируется, то она содержит все остальные как следствия. Некоторые из этих формулировок наглядны и непосредственно связаны с опытом, другие более абстрактны, но удобнее для математического развития теории.

Искомое обобщение можно выразить следующим образом: *теплота не может самопроизвольно переходить от менее теплого тела к более теплому.*

Этот принцип, положенный Клаузиусом (1850) в основу второго начала термодинамики, был еще за 100 лет до него высказан в менее общей форме М. В. Ломоносовым (§ 229).

Как уже указывалось, под самопроизвольным подразумевается такой процесс, который идет без внешних воздействий, оставляющих в системе или окружающей ее среде неустранимые изменения.

Может казаться, что этот закон носит частный характер и касается лишь ограниченного круга явлений. Это не так: его достаточно для очень широких и важных обобщений. Нарушение этого закона привело бы к противоречию с многочисленными и разнообразными, твердо установленными опытными фактами.

232. Невозможность вечного двигателя второго рода. Другая формулировка второго начала, непосредственно ведущая к важным практическим выводам, была предложена Кельвином (1851) и развита Планком (1891): *невозможна периодически действующая машина, единственным результатом действия которой было бы получение работы за счет отнятия теплоты от теплового резервуара.*

Невозможность такой машины непосредственно следует из приведенной выше формулировки второго начала термодинамики, так как с ее помощью можно было бы переводить любые количества теплоты от менее теплого тела к более теплому без всяких длительно остающихся изменений в этих телах или в среде вокруг них. Для этого достаточно было бы с помощью такой машины превращать теплоту холодного тела в работу, затем с помощью последней получать (например трением) обратно эту теплоту при более высокой температуре и отдавать ее горячему телу. Так как превращение работы в теплоту (но не обратно), равно как и передача теплоты от более высокой температуры к более низкой, ничем не ограничено, а машина имеет единственным результатом превращение теплоты в работу, то таким путем можно было бы реализовать рассматриваемый переход. Так как машина сверх того работает периодически, то этот процесс можно было бы повторить неограниченное число раз.

Если бы можно было создать машину, неограниченно превращающую теплоту резервуара в работу, то можно было бы получать даровую энергию за счет практически неисчерпаемых тепловых запасов морей и атмосферы, постоянно пополняемых солнечным излучением. Такой двигатель не противоречил бы первому началу, так как он не создавал бы энергию, а черпал бы ее из окружающей среды; однако его действие было бы практически равносильным вечному двигателю, рассмотренному в § 185.

В отличие от последнего его называют *вечным двигателем* (perpetuum mobile) *второго рода*, и отсюда следует еще одна формулировка второго начала термодинамики: *вечный двигатель второго рода невозможен.*

Пароход не может двигаться за счет одной лишь теплоты океана без затраты топлива, так как он тогда представлял бы собой вечный двигатель второго рода. Этот пример полезно рассмотреть и с другой стороны. Из второго начала следует, что любая длительно действующая тепловая машина должна иметь не только источник теплоты (нагреватель), но и холодильник, между температурами которых лежит температура рабочей части этой машины. Для того чтобы питать двигатель парохода теплотой океана, нужно иметь холодильник, куда обязательно должна переходить часть забираемой теплоты (см. ниже). При этом холодильник будет нагреваться до тех пор, пока его температура не достигнет температуры океана, после чего он перестанет быть холодильником и двигатель остановится. Не помогла бы и специальная холодильная машина, так как ее работа также требует затраты энергии и находилась бы в тех же условиях, что и работа пароходного двигателя.

Вернемся к машине Кельвина-Планка, которая представляла бы собой разновидность вечного двигателя второго рода. Вообще переход теплоты в работу, конечно, возможен и он имеет место в любой тепловой машине. Однако он не может быть единственным результатом ее работы, а непременно сопровождается неустранимыми последствиями, которые мешают такой машине стать периодической (длительно действующей). Эти последствия обычно называют *компенсацией*, сопровождающей переход теплоты в работу.

Рассмотрим два характерных примера. Описанное в § 230 обратимое изотермическое расширение газа под поршнем способно нацело превратить некоторую долю теплоты, отнятой от термостата, в работу (§ 191); однако после этого газ расширился и поршень занял более высокое положение. Для того чтобы превратить новую порцию теплоты в работу, надо газ снова сжать, а это потребует затраты всей той работы, которая была получена при расширении.

В рассматриваемом ниже цикле Карно, представляющем прототип паровой машины и других обычных тепловых двигателей,

превращение теплоты нагревателя (например парового котла) в работу компенсируется одновременным необратимым переходом части этой теплоты к холодильнику. Эта часть теплоты не может быть использована для получения работы.

В обоих случаях отсутствие компенсации привело бы к вечному двигателю второго рода.

Последний пример показывает, что не может быть длительно действующих (периодических) тепловых машин со стопроцентным коэфициентом полезного действия, т. е. с полным превращением теплоты в работу.

Важно подчеркнуть, что второе начало или во всех без исключениях случаях справедливо, или во всех неверно. Если бы оно было нарушено в одном каком угодно процессе, то с помощью последнего всегда можно было бы устранить компенсацию при получении работы из теплоты и построить, таким образом, вечный двигатель второго рода. Эта внутренняя согласованность второго начала с опытом дает уверенность в совершенной его достоверности.

233. Коэфициент полезного действия тепловой машины. Для того чтобы притти к математической формулировке второго начала термодинамики, надо сначала рассмотреть работу тепловых машин.

Если такая машина отбирает от нагревателя (теплового резервуара) количество теплоты q и дает работу A, то отношение

$$\eta = \frac{A}{q} \qquad (115)$$

называется ее *коэфициентом полезного действия*, так как оно характеризует степень использования теплоты для получения работы.

Согласно первому началу термодинамики η не может быть больше единицы. Ниже будет показано, что согласно второму началу η непременно меньше единицы, так как длительно действующая (периодическая) машина не может нацело превращать теплоту в работу. Разность $q—A$ есть то количество теплоты, которое перенесено от нагревателя к холодильнику в качестве компенсации превращения теплоты в работу.

Величины q и A относятся к одному периоду или циклу работ машины. Если цикл ведется обратным путем, то после него машина возвращается в первоначальное состояние и единственным результатом ее работы оказывается отнятие теплоты q от нагревателя, перенесение части ее $q—A$ в холодильник и получение из остальной ее части работы A. Обратный цикл должен при затрате работы A отнять теплоту $q—A$ от холодильника и вернуть теплоту q нагревателю, после чего не остается никаких изменений ни в машине, ни вокруг нее.

Найдем величину коэфициента полезного действия η одного какого-нибудь *обратимого цикла*. Выбор последнего, как будет

дальше показано, безразличен. Обычно рассматривают цикл Карно (§ 236) ввиду его сходства с теми циклами, которые совершают тепловые машины, применяемые в технике. Мы, однако, можем рассмотреть более простой цикл, осуществляемый одним молем идеального газа, наполняющим цилиндр с поршнем. Нагреватель имеет температуру $T+dT$ и холодильник—температуру T. Оба они настолько велики, что их температуры не изменяются от отбирания от них или отдачи им теплоты в течение одного цикла. Поршень двигается без трения и все части цикла ведутся обратимым путем. Цикл заключается в следующем:

а) Газ объема v_1 расширяется в нагревателе изотермически при температуре $T+dT$ до объема v_2. Согласно (86) это дает работу

$$a_1 = R(T+dT) \cdot \ln\frac{v_2}{v_1}$$

и поглощает от нагревателя теплоту

$$q_1 = a_1$$

так как согласно закону Джоуля при расширении идеального газа вся теплота превращается в работу (§ 191).

б) Цилиндр с закрепленным поршнем при постоянном объеме v_2 переносится от нагревателя с температурой $T+dT$ в холодильник с температурой T.

Так как объем не изменяется, то работа

$$a_2 = 0$$

и теплота

$$q_2 = C \cdot dT$$

переносится к холодильнику (где C—теплоемкость цилиндра с газом).

в) Газ объема v_2 сжимается изотермически в холодильнике при температуре T до объема v_1. Аналогично стадии (а) при этом затрачивается работа

$$a_3 = RT \cdot \ln\frac{v_2}{v_1}$$

и отдается холодильнику теплота

$$q_3 = a_3$$

г) Цикл замыкается перенесением цилиндра с закрепленным поршнем при постоянном объеме v_1 из холодильника обратно в нагреватель. Аналогично стадии (в) работа

$$a_4 = 0$$

и теплота

$$q_4 = C \cdot dT$$

отнимается цилиндром от нагревателя.

Рассмотрим теперь результат цикла. Полученная работа в сумме равна

$$dA = a_1 - a_3 = R \cdot dT \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Она бесконечно мала (и поэтому обозначена через dA), так как нагреватель и холодильник отличаются лишь на бесконечно малую температуру dT.

От нагревателя всего отнимается теплота $q_1 + q_4$, равная

$$R(T + dT) \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} + C \cdot dT$$

или, пренебрегая бесконечно малыми слагаемыми по сравнению с конечными

$$q = RT \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Коэфициент полезного действия равен отношению полученной работы к затраченной нагревателем теплоте, т. е.

$$\eta = \frac{dA}{q} = \frac{dT}{T} \tag{116}$$

В данном случае он бесконечно мал, так как цикл дает при конечной затрате теплоты q лишь бесконечно малую работу dA.

Сходный цикл с некоторыми видоизменениями можно вести обратимо между температурами T_2 и T_1 нагревателя и холодильника, отличающимися на конечную величину; аналогичный расчет дал бы в этом случае

$$\eta = \frac{A}{q} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \tag{117}$$

Такой цикл можно осуществить, но более сложным путем, чем описанный, перенося цилиндр с поршнем от нагревателя к холодильнику через бесконечный ряд тепловых резервуаров, температуры которых отличаются на dT от температур соседних резервуаров. Проще ведет к соотношению (117) цикл Карно (см. ниже).

Обратный цикл соответствует работе холодильной машины, которая переносит теплоту $q' = q - A$ от холодильника к нагревателю, затрачивая при этом работу A. Аналогичный расчет дает для него

$$\eta' = \frac{dA}{q'} = \frac{dT}{T} = \eta$$

или при конечной разности температур

$$\eta' = \frac{A}{q'} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

234. Верхний предел коэфициента полезного действия. До сих пор нам не приходилось прибегать ко второму началу для вычисления величины η. Воспользуемся им теперь для доказательства того положения, что *ни одна тепловая машина, работающая между температурами T_2 и T_1, не может обладать бо́льшим коэфициентом полезного действия, чем только что рассмотренный обратимый цикл (теорема Карно).*

Легко доказать, что любой *обратимый* цикл, работающий между одними и теми же температурами, имеет один и тот же η, независимо от рода цикла и от рабочего вещества. Допустим существование обратимого цикла I, отнимающего от нагревателя теплоту q и дающего работу $A_{\rm I}$, и обратимого цикла II с другим η, при котором отнимается та же теплота q, но получается другая работа $A_{\rm II}$. Первый цикл переносит в холодильник теплоту $q_{\rm I}=q-A_{\rm I}$. Заставим второй цикл работать в обратном направлении, что всегда возможно ввиду его обратимости. Он потребует работу $A_{\rm II}$ и отнимет от холодильника теплоту $q_{\rm II}=q-A_{\rm II}$. В результате работы обоих циклов мы получим работу $A_{\rm I}-A_{\rm II}$ за счет одного лишь отнятия от холодильника теплоты $q_{\rm II}-q_{\rm I}=A_{\rm I}-A_{\rm II}$. Если $A_{\rm I}>A_{\rm II}$, то такой процесс приводит к получению работы за счет одного лишь отнятия теплоты от холодильника, что противоречит второму началу. Если $A_{\rm II}>A_{\rm I}$, то тот же результат даст работа обоих циклов в обратном направлении. Итак, $A_{\rm II}=A_{\rm I}$ и $\eta_{\rm II}=\eta_{\rm I}$, так как для обоих циклов q одинаковы.

Таким образом, второе начало термодинамики приводит к выводу, что для любых обратимых циклов коэфициент полезного действия тот же, что и найденный выше для специального примера, который был выбран в качестве наиболее простого.

Из сказанного также ясно, что ни для какого цикла коэфициент полезного действия η не может быть больше коэфициента полезного действия обратимого цикла.

Циклы, для которых η меньше вычисленной выше величины, не исключаются вторым началом. Это всегда имеет место для *необратимых циклов,* так как необратимость всегда связана с менее полным превращением теплоты в работу и, следовательно, с уменьшением η по сравнению с обратимым процессом.

Окончательно, второе начало приводит к соотношению

$$\eta \leqslant \frac{dT}{T} \quad \text{или} \quad \eta \leqslant \frac{T_2-T_1}{T_2} \tag{118}$$

где знак равенства относится к *обратимому* циклу, а знак неравенства—к *необратимому.*

235. Максимальная работа. Из только что сказанного следует, что максимальную работу дают обратимые процессы, так как

они дают наибольший коэфициент полезного действия. Это важное положение следует из второго начала термодинамики и может быть пояснено следующими примерами.

Ясно, что тепловая машина, работающая с трением, даст меньше работы, чем при его отсутствии: трение развивает теплоту, на что расходуется часть энергии. Но теплота трения увеличивает необратимость, так как она не может быть нацело обратно превращена в работу без компенсации.

Легко также показать, что быстрое, т. е. необратимое, расширение газа дает меньше работы, чем бесконечно медленное, обратимое. Пусть газ находится под поршнем веса p_1. Уменьшим скачком его нагрузку до p_2. Газ будет расширяться под давлением p_2 и совершит работу $p_2 \Delta v$. При бесконечно медленном уменьшении нагрузки расширение начнется под давлением p_1 и закончится под давлением p_2. Работа будет равна $\int_{v_1}^{v_2} p\,dv = \overline{p}\Delta v$, где $\overline{p}$ — некоторое среднее давление между p_1 и p_2. Так как $\overline{p} > p_2$, то работа во втором случае будет больше.

В дальнейшем нам чаще всего придется иметь дело с обратимыми процессами, дающими максимальную работу, которую в случае надобности мы будем отмечать особым индексом в ее обозначении.

Ни одна тепловая машина не может в действительности работать вполне обратимо, хотя бы из-за трения и лучеиспускания. Поэтому полученные выше выражения для η обратимых циклов представляют лишь верхние теоретические пределы, недостижимые на практике.

Величины η тем больше, чем выше температура нагревателя T_2 и ниже температура холодильника T_1. Например, паровая машина тем полнее превращает теплоту в работу, чем более перегрет пар в котле и чем ниже температура в конденсаторе.

В примитивной машине со слабо перегретым паром и без специального конденсатора примерно

$$T_2 = 273 + 135 \quad \text{и} \quad T_1 = 273 + 100$$

откуда

$$\eta = \frac{135 - 100}{273 + 135} = 0{,}086, \quad \text{или} \quad 8{,}6\%$$

В хорошей современной машине примерно

$$T_2 = 273 + 500 \quad \text{и} \quad T_1 = 273 + 25$$

откуда

$$\eta = \frac{500 - 25}{273 + 500} = 0{,}61, \text{ или } 61\%$$

Еще более высокий η дают двигатели внутреннего сгорания, где продукты взрыва имеют T_2 выше 2000°.

Одно и то же количество теплоты тем более «работоспособно», чем выше температура тела, отдающего эту теплоту. 100 *ккал* теплоты, отбираемых от 1 *кг* воды при 100°С, дадут конечно больше полезной работы, чем если их отбирают в ту же самую машину от 100 *кг* воды при 1°С.

Применение топлива для тепловых машин связано в первую очередь с тем, что горение его дает теплоту при высокой температуре. Такие источники теплоты с высокой температурой обычно не встречаются в готовом виде в окружающих нас земных условиях.

Температуру часто рассматривают как меру «интенсивности» теплоты, подобно тому как интенсивность электрического заряда измеряется его потенциалом и интенсивность энергии воды высотой ее уровня. Это понятие «интенсивности» приблизительно совпадает с тем, что выше было названо «работоспособностью».

236. Цикл Карно. Для получения предельной величины коэфициента полезного действия η часто пользуются *циклом Карно* вместо того, который был применен в § 233. Помимо своего исторического значения, цикл Карно имеет те преимущества, что он ближе отвечает условиям работы технических тепловых машин и что он легко может быть обобщен на любые типы машин.

В цикле Карно мы применяем тот же цилиндр с поршнем, наполненный одним молем идеального газа, и два резервуара, отличающиеся, однако, на конечную температуру: нагреватель с температурой T_2 и холодильник с температурой T_1. Кроме того, цилиндр может быть окружен чехлом, совершенно не проводящим теплоту и изолирующим его поэтому от обмена теплотой с окружающим пространством.

Цикл состоит из двух изотермических стадий и двух адиабатических. Для изотермического расширения идеального газа от v_1 до v_2, согласно (86), работа равна

$$a = RT \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Работа адиабатического расширения от v_1 до v_2, во время которого температура меняется от T_1 до T_2, может быть получена из соотношения (а), § 195:

$$a = \int_{v_1}^{v_2} p dv = -\int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

Предполагая для простоты теплоемкость при постоянном объеме C_v постоянной, получаем для работы адиабатического расширения

$$a = C_v (T_1 - T_2) \qquad (a)$$

Оба выражения для работы нам сейчас понадобятся.

Цикл Карно заключается в следующем:

а) Цилиндр помещен в нагревателе, газ в нем занимает объем v_1 и имеет давление p_1. Газ расширяется изотермически при T_2 до объема v_2, причем его давление падает от p_1 до p_2. Как и в стадии (а) предыдущего цикла (§ 233), теплота и работа равны

$$a_1 = RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{и} \quad q_1 = a_1$$

б) На цилиндр надевают чехол, изолирующий его от теплообмена, и продолжают расширять газ адиабатически от объема v_2 до v_3, причем давление падает от p_2 до p_3 и одновременно с этим падает температура (§ 195). Конечный объем выбирают таким, чтобы температура упала до T_1. Согласно (а)

$$a_2 = C_v (T_1 - T_2) \quad \text{и} \quad q_2 = 0$$

в) Переносят цилиндр в холодильник, снимают изолирующий чехол и сжимают газ изотермически при T_1 от объема v_3 до v_4, причем давление растет от p_3 до p_4. Как и для части (а) этого цикла

$$a_3 = RT_1 \ln \frac{v_4}{v_3} \quad \text{и} \quad q_3 = a_3$$

г) Надевают снова изолирующий чехол, переносят цилиндр из холодильника в нагреватель и продолжают сжимать в нем газ адиабатически от v_4 до первоначального объема v_1, одновременно с чем давление растет от p_4 до p_1 и температура растет от T_1 до T_2. Как и в части (б) этого цикла

$$a_4 = C_v (T_2 - T_1) \quad \text{и} \quad q_4 = 0$$

Эта последняя стадия замыкает цикл.

Для обоих адиабатических расширений от v_2 до v_3 и от v_4 до v_1 можно применить уравнение (96) адиабаты (§ 195):

$$p_2 v_2^{x} = p_3 v_3^{x} \quad \text{и} \quad p_4 v_4^{x} = p_1 v_1^{x}$$

Для обоих изотермических расширений от v_1 до v_2 и от v_3 до v_4 можно применить закон Бойля

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 \quad \text{и} \quad p_3 v_3 = p_4 v_4$$

Совместное решение этих четырех уравнений дает

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{v_4}{v_3} \qquad \text{(b)}$$

Сумма всех работ в цикле равна $a_1 + a_3$, так как $a_2 = -a_4$. Принимая во внимание (b), находим

$$A = a_1 + a_3 = R(T_2 - T_1) \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Одновременно с этим количество теплоты

$$q = q_1 = RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1}$$

было отнято от нагревателя. Подставляя A и q в (115), находим, в согласии с (117)

$$\eta = \frac{A}{q} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

237. Уравнение второго начала. Из (116) получаем для обратимого цикла:

$$dA = q\frac{dT}{T} \qquad (119)$$

Смысл этого фундаментального соотношения ясен из предыдущего. При *обратимом* перенесении количества теплоты q от температуры $T + dT$ к температуре T можно получить *максимальную работу* dA. Второе начало термодинамики показывает, что это соотношение можно применить для *любых* (также и не циклических) обратимых

процессов, единственным результатом которых является перенос теплоты q от $T+dT$ к T и совершение работы dA, так как для всех них $\eta=\frac{dA}{q}=\frac{dT}{T}$ остается одним и тем же (§ 234).

Таким образом, (119) можно рассматривать как математическую формулировку второго начала в применении к обратимым процессам.

Точно так же для любых необратимых процессов, комбинируя (115) с (118), получают

$$dA < q\frac{dT}{T} \tag{120}$$

Полезно подчеркнуть, что для обратимого процесса величина q есть наименьшее возможное количество теплоты, которое не может быть превращено в работу (так как A имеет наибольшее возможное значение). Для химических реакций q—это та теплота, которую они давали бы в условиях полной обратимости. Она не совпадает по величине с тепловым эффектом, отвечающим наибольшему количеству теплоты, которое может дать реакция, когда мы обращаем всю ее энергию в теплоту. Для испарения жидкости при температуре кипения (обратимый процесс) q совпадает с теплотой испарения. Это совпадение отпадает, если испарение ведется при другой температуре (необратимый процесс).

Величину q часто называют *скрытой теплотой* процесса.

238. Максимальная работа изотермического процесса. Если в цикле $T_2=T_1$, то, как следует из (117)

$$A=0 \tag{a}$$

т. е. суммарная работа обратимого изотермического цикла (его максимальная работа) равна нулю. Отсюда можно сделать важный вывод: *работа любого изотермического обратимого процесса* (или *максимальная работа любого изотермического процесса*) *не зависит от его пути.*

Для доказательства предположим, что обратимый переход от состояния I к состоянию II возможен двумя путями и дает работу A_1 или A_2. Перейдем от I к II первым путем и вернемся вторым путем. Тогда, согласно (а), если все изменения проходили изотермически, суммарная работа $A=A_1-A_2$ равна нулю или $A_1=A_2$*.

Из рассмотренного в § 234 цикла видно, что самопроизвольные процессы (сопровождающиеся переносом теплоты от нагревателя

* В уравнении второго начала (119) или (120) dA/dT не есть производная от A по T, т. е. работа, затрачиваемая при нагревании на dT. Величина dA по смыслу вывода есть разность работ двух изотермических процессов в цикле, ведущихся при температурах $T+dT$ и T. Иначе говоря, dA есть изменение работы изотермического процесса при изменении его постоянной температуры на dT.

к холодильнику) идут с совершением работы, т. е. для всякого самопроизвольного термодинамического процесса

$$A > 0 \tag{b}$$

Более строгое доказательство этого положения будет дано в § 255.

239. Статистическое истолкование второго начала. Обособленное положение тепловых явлений, заключающееся в том, что они подчинены ограничениям второго начала, не может быть объяснено в рамках термодинамики. Для нее это лишь опытный факт.

Вспомним, что теплота есть результат беспорядочных молекулярных движений. В этом надо искать причину необратимости тепловых явлений и смысл второго начала термодинамики.

Можно дать простую модель необратимого процесса. Всыплем в мешок порцию белых и порцию черных песчинок. При встряхивании мешка они образуют более или менее равномерную смесь. В высшей степени невероятно, чтобы при дальнейшем встряхивании песчинки снова разделились. Таким образом, беспорядочное встряхивание ведет здесь к необратимому процессу смешивания песчинок. Разделение их требовало бы внешнего вмешательства. Необратимость здесь зависит не от абсолютной невозможности обратного процесса, а от его крайне малой вероятности, граничащей с невозможностью.

Аналогия с тепловыми процессами очевидна. Беспорядочные движения молекул соответствуют встряхиванию мешка с песчинками, в результате чего устанавливается состояние наибольшей возможной беспорядочности (соответствующее образованию равномерной смеси песчинок). Переход теплоты в работу, например в работу расширения газа под поршнем, состоит в частичном упорядочении движений молекул, т. е. в переходе их от беспорядочного к определенно направленному. Такой переход без внешнего вмешательства, если он является единственным результатом процесса, столь же невероятен, как самопроизвольное разделение песчинок при встряхивании. Наоборот, переход работы в теплоту может итти спонтанно и ничем не ограничен, так как он соответствует переходу от упорядоченного состояния в беспорядочное (смешение песчинок).

Таким образом, необратимость тепловых явлений, представляющая собой сущность второго начала, связана со стремлением систем переходить в состояние максимально возможной беспорядочности движения их молекул. Такое статистическое толкование второго начала было очень важным этапом в развитии современной физики. Оно более подробно рассматривается ниже (§ 310—313).

240. Термодинамическая температурная шкала. Абсолютная шкала температуры, которой мы все время пользуемся, была основана на законах идеальных газов. Абсолютный нуль — это та температура, при которой давление идеального газа становится равным нулю, если его охлаждать при постоянном объеме, а самое измерение температуры основано на том, что последняя пропорциональна давлению идеального газа при $v = \text{const}$ или его объему при $p = \text{const}$ (газовый термометр).

Между тем ясно, что эта шкала не должна зависеть от специальных свойств идеальных газов, так как с ней связаны закономерности, общие для всех тел.

Второе начало термодинамики позволяет построить универсальную температурную шкалу. Соотношение между двумя температурами T_1 и T_2 можно в принципе определить однозначно и независимо от свойств термометра, если экспериментально найти

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

для машины, работающей обратимо между этими двумя температурами. Величина градуса в такой *абсолютной термодинамической шкале* остается произвольной. Для нее можно выбрать интервал, соответствующий 1° шкалы Цельсия ($^1/_{100}$ интервала от точки замерзания воды до ее точки кипения при 1 *ат*).

Остается найти начало этой шкалы. Наибольшая возможная величина $\eta = 1$ достигается при $T_1 = 0$, которая есть, таким образом, наиболее низкая возможная температура и представляет собой начало шкалы. Можно доказать, что эта абсолютная термодинамическая шкала совпадает со шкалой идеального газового термометра. Однако она несколько отличается от шкалы обыкновенного термометра, при градуировке которого делается не совсем точное допущение о постоянстве термического коэфициента расширения термометрической жидкости и ее резервуара.

Б. Применение к химическим процессам

241. Максимальная работа и химическое сродство. Вернемся к двум случаям течения реакций, рассмотренным уже в § 196.

Если химическая реакция протекает вполне обратимо, то она дает максимальную работу A_{max} и

$$\Delta U = q - A_{max}$$

Если реакция протекает в условиях наиболее полного превращения ее работы в теплоту, то величина q равна тепловому эффекту Q с обратным знаком, а непревращенная в теплоту работа равна или нулю в процессах, протекающих при постоянном объеме, или работе расширения $p\Delta v$ в процессах, протекающих при постоянном давлении. В этом случае уравнение первого начала термодинамики принимает вид

$$\Delta U = -Q - p\,\Delta v$$

В обоих случаях, если они относятся к одной и той же температуре, ΔU одно и то же, так как эта величина согласно первому началу не зависит от пути процесса. Поэтому

$$A_{max} - p\,\Delta v - Q = q \qquad \text{(a)}$$

Величину

$$A'_{max} = A_{max} - p\,\Delta v \tag{121}$$

равную максимальной работе за вычетом работы расширения, называют *максимальной полезной работой*. Очевидно, что для процессов при $v = \text{const}$ $A'_{max} = A_{max}$.

Величину A'_{max} при химических реакциях можно рассматривать как *меру химического сродства* реагирующих веществ. Это количественное определение понятия химического сродства, столь важного для химии, было четко дано Вант-Гоффом (1883). Несколько раньше аналогичные взгляды высказали Гиббс и Гельмгольц. Действительно, максимальная работа удовлетворяет всем требованиям, которые следует предъявить к величине, характеризующей сродство. Она зависит не от пути (при $T = \text{const}$) и случайных условий течения реакции, а лишь от свойств реагирующих веществ и термодинамического состояния*; ее знак определяет возможность или невозможность реакции. Как будет показано в § 243, величина ее определяет величину константы равновесия, т. е. степень полноты реакции. Наконец, максимальная работа непосредственно указывает на ту энергию, которую нужно затратить для того, чтобы воспрепятствовать реакции, т. е. для преодоления сил химического сродства.

Величину A'_{max} максимальной полезной работы мы будем в дальнейшем обозначать через A без индексов, за исключением тех случаев, где нужно будет рассматривать полную максимальную работу или работу необратимых процессов.

242. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Вводя в (a) выражение (121) для максимальной полезной работы, получаем

$$A'_{max} - Q = q \tag{b}$$

С другой стороны, уравнение (119) второго начала термодинамики для теплоты, поглощенной при обратимом процессе, может быть по смыслу его вывода более точно представлено в следующих видах для процессов, протекающих при постоянном объеме и при постоянном давлении:

$$q = T\left(\frac{dA_{max}}{dT}\right)_v \quad \text{и} \quad q = T\left(\frac{dA'_{max}}{dT}\right)_p \tag{c}$$

Если максимальную полезную работу (совпадающую при $v = \text{const}$ с полной максимальной работой) сокращенно обозначать

* Этим свойством, например, не обладает скорость реакции, которая уже по одному этому не может служить подходящей мерой химического сродства.

через A, то (b) и (c) дают для процесса при постоянном объеме, когда $Q = Q_v$

$$A - Q_v = T\left(\frac{dA}{dT}\right)_v \qquad (122a)$$

и для процесса при постоянном давлении, когда $Q = Q_p$

$$A - Q_p = T\left(\frac{dA}{dT}\right)_p \qquad (122b)$$

Таким образом, для обоих случаев справедливо соотношение, известное под названием *уравнения Гиббса-Гельмгольца*

$$A - Q = T\frac{dA}{dT} \qquad (122)$$

с соответствующими индексами, где A—максимальная полезная работа (равная при $v = \text{const}$ максимальной полной работе). Это уравнение представляет собой особенно удобное и полезное сочетание обоих начал термодинамики в применении к обратимым изотермическим процессам и будет ниже применено в ряде случаев. Оно связывает максимальную полезную работу реакции («химическое сродство») с ее тепловым эффектом и с температурой.

Очевидно, что величины A и Q относятся к двум разным процессам (обратимому и необратимому). Было бы ошибочным считать в (122) A и Q работой и теплотой одного и того же процесса.

243. Константа равновесия и максимальная работа реакции. Химические реакции в обычных условиях их протекания принадлежат к числу необратимых процессов, идущих самопроизвольно лишь в одном определенном направлении до тех пор, пока не будет достигнуто состояние термодинамического равновесия, называемое в данном случае *химическим равновесием* (§ 230). Одна из важнейших задач физической химии заключается в определении этого состояния и выяснении влияния на него внешних условий.

Обычно говорят, что все химические реакции обратимы в том смысле, что в зависимости от условий они могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Например, смесь водорода и кислорода реагирует с образованием водяного пара. Последний, в свою очередь, также частично разлагается на элементы.

В равновесной смеси всех трех газов повышение температуры или понижение давления вызывает реакцию $2H_2O \to 2H_2 + O_2$, а понижение температуры или повышение давления вызовет реакцию $2H_2 + O_2 \to 2H_2O$. Эта обратимость, впервые экспериментально доказанная Сен-Клер-Девилем (1857) и Н. Н. Бекетовым (1862), не идентична термодинамической обратимости и их не следует смешивать. Реакция может итти в прямом

или в обратном направлении термодинамически необратимо, если она не проходит через непрерывную последовательность равновесных состояний (§ 230).

Нахождение условий химического равновесия тесно связано с нахождением максимальной работы реакции. Это можно сделать разными путями (всегда основанными на втором начале термодинамики). Наиболее наглядный и простой путь был дан Вант-Гоффом (1883). Ниже мы познакомимся также и с другими способами (§ 260).

Для большей конкретизации начнем с частного случая реакции между газами

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

взятыми в произвольных постоянных концентрациях c_1, c_2 и c_3.

Нужно заставить реакцию итти изотермически (при произвольной, но постоянной заданной температуре) и обратимо (в термодинамическом смысле). Это можно сделать с помощью

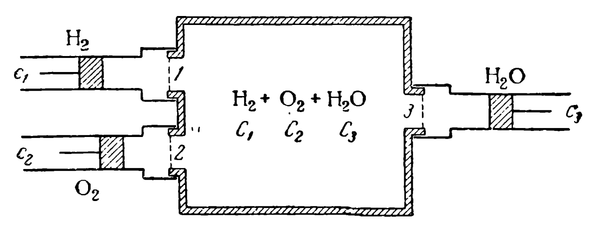


Рис. 92. Ящик Вант-Гоффа.

«ящика Вант-Гоффа» (рис. 92). Последний представляет собой большой сосуд, наполненный смесью трех газов в произвольных количествах, достигнувшей состояния химического равновесия. Равновесные концентрации в ящике обозначим через C_1, C_2 и C_3. Ящик снабжен тремя окошками, затянутыми полупроницаемыми перегородками *1*, *2* и *3*, каждая из которых свободно пропускает один из трех газов и задерживает все остальные*. Эти окошки снабжены заслонками.

Газы при произвольных, но постоянных концентрациях c_1, c_2 и c_3 и при температуре T находятся в трех больших резервуарах, каждый из которых также имеет окошко с заслонкой.

Рассматриваемый процесс состоит из следующих трех операций:

а) Выведем из резервуара с водородом при концентрации c_1 два моля водорода, изменив обратимым путем их концентрацию

* Полупроницаемые перегородки принципиально всегда возможны, и этого достаточно для справедливости нижеследующих выводов. В частности, для водорода такую перегородку можно действительно осуществить, используя для этой цели раскаленную палладиевую жесть.

до C_1, после чего введем их через полупроницаемую перегородку 1 в равновесный ящик. При этом согласно (86) будет совершена изотермическая работа изменения концентрации двух молей идеального газа* от c_1 до C_1

$$a_1 = 2RT \ln \frac{c_1}{C_1} = RT \ln \frac{c_1^2}{C_1^2}$$

б) Те же операции одновременно проделаем с одним молем кислорода, переводя его из резервуара с концентрацией c_2 в равновесный ящик с концентрацией C_2

$$a_2 = RT \ln \frac{c_2}{C_2}$$

в) Те же операции, но в обратном порядке, одновременно проделаем с двумя молями водяного пара, переводя их из равновесного ящика с концентрацией C_3 в резервуар с концентрацией c_3

$$a_3 = -2RT \ln \frac{c_3}{C_3} = -RT \ln \frac{c_3^2}{C_3^2}$$

Поступая в равновесный сосуд, водород и кислород реагируют с образованием водяного пара. Выводя последний из равновесного ящика с той же скоростью, с которой он образуется, мы не будем нарушать равновесия, и единственным результатом всего процесса (кроме не интересующего нас сейчас переноса теплоты) будет превращение двух молей H_2 и одного моля O_2 при концентрациях c_1 и c_2 в два моля H_2O при концентрации c_3. Сумма всех работ равна максимальной работе A реакции, так как все стадии процесса были проведены обратимо

$$A = a_1 + a_2 + a_3 = RT \left(\ln \frac{c_1^2}{C_1^2} + \ln \frac{c_2}{C_2} - \ln \frac{c_3^2}{C_3^2} \right)$$

или

$$A = RT \left(\ln \frac{C_3^2}{C_1^2 C_2} - \ln \frac{c_3^2}{c_1^2 c_2} \right)$$

Изменим теперь количества газов в равновесном ящике. В нем снова установится состояние химического равновесия с новыми

---

* Обратимый перенос газов можно осуществить посредством открытого цилиндра с поршнем и заслонкой, приставляемого к окошку резервуара; после отбирания в цилиндр газа и доведения его до равновесной концентрации цилиндр приставляют к полупроницаемой перегородке равновесного ящика. При отбирании в цилиндр двух молей H_2 кроме работы a_1 совершается работа $2RT$, которая компенсируется работой $-2RT$ вывода их из цилиндра в равновесный ящик. Действительно, обе операции совершаются передвиганием поршня от объема $V_1=0$ до V_2 (или обратно), причем работа равна $p(V_2-V_1)=pV_2=2RT$ для двух молей H_2.

равновесными концентрациями C'_1, C'_2 и C'_3. Повторение описанного процесса даст

$$A' = RT\left(\ln\frac{C_3'^2}{C_1'^2 C_2'} - \ln\frac{c_3^2}{c_1^2 c_2}\right)$$

Так как оба процесса были совершены изотермически и обратимо между теми же самыми начальными и конечными состояниями (резервуары с газами), то $A = A'$ (работа изотермического обратимого процесса не зависит от его пути, см. § 238) или

$$\frac{C_3^2}{C_1^2 C_2} = \frac{C_3'^2}{C_1'^2 C_2'} = \text{const} = K_c$$

где соотношение равновесных концентраций K_c, называемое *константой равновесия*, есть для данной температуры величина постоянная, не зависящая от величин C_1, C_2 и C_3 каждой в отдельности*. Очевидно, что оно также не зависит от концентраций c_1, c_2 и c_3 реагирующих газов, так как состояние смеси в равновесном ящике не связано с состоянием газов в резервуарах.

Для общего случая реакции

$$\nu_1 L_1 + \nu_2 L_2 + \ldots = \nu_1' M_1 + \nu_2' M_2 + \ldots \tag{123}$$

тот же ход рассуждений дает

$$A = RT\left(\ln\frac{C_{M_1}^{\nu_1'}\cdot C_{M_2}^{\nu_2'}\ldots}{C_{L_1}^{\nu_1}\cdot C_{L_2}^{\nu_2}\ldots} - \ln\frac{c_{M_1}^{\nu_1'}\cdot c_{M_2}^{\nu_2'}\ldots}{c_{L_1}^{\nu_1}\cdot c_{L_2}^{\nu_2}\ldots}\right) \tag{124a}$$

или сокращенно

$$A = RT(\ln K_c - \Delta\ln c) \tag{124}$$

где

$$K_c = \frac{C_{M_1}^{\nu_1'}\cdot C_{M_2}^{\nu_2'}\ldots}{C_{L_1}^{\nu_1}\cdot C_{L_2}^{\nu_2}\ldots} \tag{125}$$

или сокращенно

$$\ln K_c = \Delta\ln C \tag{125a}$$

Здесь Δ обозначает суммирование по тому же способу, что и в § 198, например

$$\Delta\ln c = \nu_1'\ln c_{M_1} + \nu_2'\ln c_{M_2} + \ldots - \nu_1\ln c_{L_1} - \nu_2\ln c_{L_2} - \ldots \tag{126}$$

Если в реакции участвуют также и твердые тела, то их присутствие отражается на числовых величинах A и K_c, но в выраже-

---

* Часто константой равновесия считают величину $1/K$ с концентрациями исходных веществ в числителе и продуктов в знаменателе. Она совпадает с величиной K обратной реакции.

ния для $\Delta \ln c$ и K_c они не входят, так как перенесение их из резервуара в равновесный ящик не сопровождается работой.

Одинаковый результат дало бы применение соответствующей серии операций для реакции в сильно разбавленном растворе (§ 424).

Выражение (124), связывающее максимальную работу реакции с константой равновесия и с начальными концентрациями, называют *уравнением изотермы реакции.*

Не следует забывать, что полученный выше результат справедлив лишь для идеальных газов (или сильно разбавленных растворов), так как он основан на применении соотношения (86), получаемого из уравнения состояния идеальных газов. Для газов или растворов, отклоняющихся от идеального состояния, в полученных выше соотношениях концентрации должны быть заменены активностями (§ 261).

244. Разные формы уравнения изотермы и константы равновесия. Замена концентраций c парциальными давлениями p с помощью уравнения идеальных газов $p = RTc$ ничего не изменяет в уравнении изотермы реакции, так как множители RT в обоих членах сокращаются

$$A = RT(\ln K_p - \Delta \ln p_0) \tag{127}$$

где

$$\ln K_p = \Delta \ln p \tag{128a}$$

или в развернутом виде:

$$K_p = \frac{p_{M_1}^{\nu_1'} \cdot p_{M_2}^{\nu_2'} \ldots}{p_{L_1}^{\nu_1} \cdot p_{L_2}^{\nu_2} \ldots} \tag{128}$$

(p_0—давления, при которых газы вступают в реакцию, и p—равновесные давления).

Однако K_p и K_c не совпадают. Например, для реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

$$K_p = \frac{p_3^2}{p_1^2 p_2} = \frac{(RTc_3)^2}{(RTc_1)^2(RTc_2)} = K_c RT^{(2-2-1)}$$

или в общем случае

$$K_p = K_c \cdot RT^{\Delta\nu} \tag{129}$$

где $\Delta\nu$—приращение числа молей газообразных веществ, сопровождающее реакцию ($\Delta\nu = \nu_1' + \nu_2' + \ldots - \nu_1 - \nu_2 \ldots$). Лишь при $\Delta\nu = 0$ (например $H_2 + Cl_2 = 2HCl$), $K_p = K_c$. Таким образом, когда приводится величина константы равновесия, всегда должно быть указано, выражена ли она в парциальных давлениях или в концентрациях.

В ряде случаев более целесообразно выражать концентрации в виде молярных долей $N_i = n_i/\Sigma n$, где n—числа молей в смеси. Согласно (39) $N_i = p_i/P$, где P—общее давление. Легко видеть, вводя N в (128), что

$$K_N = K_p \cdot P^{-\Delta\nu} = K_c \cdot \left(\frac{RT}{P}\right)^{\Delta\nu} \tag{130}$$

где

$$K_N = \frac{N_{M_1}^{\nu_1'} \cdot N_{M_2}^{\nu_2'} \dots}{N_{L_1}^{\nu_1} \cdot N_{L_2}^{\nu_2} \dots} \tag{131}$$

Величины K_c и K_p от общего давления P не зависят (§ 260), но от него зависит величина K_N, что следует из соотношения (130).

Для изотермы реакции попрежнему имеем

$$A = RT\,(\ln K_N - \Delta \ln N) \tag{132}$$

Процесс, примененный в § 243 для вывода изотермы реакции, велся при v=const. Для процесса при p=const мы получили бы те же выражения; A есть *максимальная полезная работа* (§ 241), т. е. максимальная работа без работы расширения

$$A = A'_{\max} = A_{\max} - p\,\Delta v = A_{\max} - \Delta\nu \cdot RT$$

245. Мера химического сродства. В § 241 указывалось, что максимальная полезная работа A реакции служит мерой химического сродства реагирующих веществ. Уравнение изотермы показывает, что A может принимать любые значения в зависимости от такого произвольного признака, как начальные и конечные концентрации или парциальные давления. Поэтому для оценки сил химического сродства надо сравнивать максимальные работы разных реакций при каких-нибудь всегда одинаковых начальных и конечных концентрациях или парциальных давлениях.

Величиной химического сродства принято называть максимальную полезную работу реакции, когда парциальные давления или концентрации всех участников реакции равны единице. В первом случае согласно (127)

$$A = RT \ln K_p \tag{133}$$

и во втором согласно (124)

$$A = RT \ln K_c \tag{134}$$

Обычно для равновесия в газах применяют первое из этих двух выражений, а для равновесий в достаточно разбавленных растворах—второе.

Для растворов правильнее пользоваться молярными долями N и химическим сродством считать на основании (132) величину $A = RT \ln K_N$, когда $\Delta \ln N$

равно нулю. Эта величина совпадает с (134), если раствор настолько разбавлен, что можно пренебрегать числом молей растворенных веществ по сравнению с числом молей растворителя.

Для неидеальных систем

$$A = RT\,(\ln K_a - \Delta \ln a)$$

где a—активность и K_a—константа равновесия, выраженная через активности. В этом случае мерой сродства считают величину $A = RT \ln K_a$ при всех a, равных единице (подробнее см. § 261).

246. Направление реакций и условие равновесия. Если начальные парциальные давления p_0 реагирующих газов совпадают с равновесными, то $\Delta \ln p_0 = K_p$ и $A = 0$. Это означает, что в равновесном состоянии реакция не идет и не может давать работы. Точнее, в этом состоянии в единицу времени столько же вещества реагирует в одном направлении, сколько и в противоположном, так что не происходит никаких видимых изменений (§ 546).

Чем более далеки парциальные давления участников реакции от равновесных, тем больше работа A, как это следует из уравнения изотермы. Согласно § 255 для любого самопроизвольно идущего изотермического процесса $A > 0$: он идет в том направлении, при котором система совершает («отдает») работу. Поэтому согласно (127) реакция идет в направлении, указанном ее уравнением, если

$$\ln K_p > \Delta \ln p_0$$

и в обратном направлении, если

$$\ln K_p < \Delta \ln p_0$$

(для обратного направления $A' = -A$ и опять-таки величина $A' > 0$).

Чем больше $A = RT \ln K_p$, тем больше K_p и тем дальше пойдет реакция при заданных парциальных давлениях, так как большим K_p отвечают высокие концентрации образующихся продуктов (числитель) и малые концентрации остающихся исходных веществ (знаменатель). Это одно из оснований для применения величины A в качестве меры химического сродства.

Очевидно, что все сказанное можно повторить относительно $\ln K_c$ и $\Delta \ln c$.

247. Влияние температуры на химическое равновесие. Изменение константы равновесия с температурой можно найти из уравнения изотермы

$$A = RT \ln K_c \tag{a}$$

и уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$A - Q_v = T\frac{dA}{dT} \tag{b}$$

Исключим из обоих уравнений A, для чего (a) и производную от (a) по температуре

$$\frac{dA}{dT}=R\ln K_c+RT\frac{d\ln K_c}{dT}$$

подставим в (b). Это дает

$$RT\ln K_c-Q_v=RT\ln K_c+RT^2\frac{d\ln K_c}{dT}$$

и, окончательно

$$\frac{d\ln K_c}{dT}=-\frac{Q_v}{RT^2} \quad (135)$$

Это уравнение носит название *уравнения изохоры реакции*. С ним тождественно *уравнение изобары реакции*

$$\frac{d\ln K_p}{dT}=-\frac{Q_p}{RT^2} \quad (136)$$

так как согласно (100)

$$Q_p-Q_v=-RT\cdot\Delta\nu$$

и согласно (129)

$$\ln K_p=\ln K_c+\Delta\nu\cdot\ln(RT)$$

Отсюда

$$\frac{d\ln K_p}{dT}-\frac{d\ln K_c}{dT}=\frac{\Delta\nu}{T} \quad \text{и} \quad -\frac{Q_p-Q_v}{RT}=\frac{\Delta\nu}{T}$$

Оба уравнения, применения которых будут даны ниже, справедливы, если изменение температуры происходит как при $v=\text{const}$, так и при $p=\text{const}$.

Действительно, по известному правилу диференцирования частных производных

$$\left(\frac{\partial\ln K_c}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial\ln K_c}{\partial T}\right)_v+\left(\frac{\partial\ln K_c}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Но второй член в правой части равен нулю, так как константа равновесия K_c не зависит от объема. Таким же образом

$$\left(\frac{\partial\ln K_p}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial\ln K_p}{\partial T}\right)_v$$

так как K_p не зависит от объема.

Неправильно было бы, однако, распространять этот вывод на K_N, зависящую от давления. Аналогичное вычисление дает

$$\left(\frac{\partial\ln K_N}{\partial T}\right)_v=-\frac{Q_v}{KT^2} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial\ln K_N}{\partial T}\right)_p=-\frac{Q_p}{KT^2} \quad (137)$$

Оба выражения не тождественны.

В. Энтропия и термодинамические потенциалы

248. Определение энтропии. Как указывалось, процессы, в которых участвуют тепловые явления, самопроизвольно идут лишь в одном направлении и останавливаются после того, как достигнуто состояние термодинамического равновесия. Таким образом, некоторые состояния более «предпочтительны», чем другие, и система, предоставленная самой себе, стремится переходить к ним, но не может самопроизвольно вернуться обратно в менее «предпочтительное» состояние.

Термодинамика много выиграла бы в ясности и в строгости, если бы можно было найти такую функцию состояния, которая служила бы количественной мерой этого «предпочтения». Бóльшая ее величина для одного состояния по сравнению с другим указывала бы на бóльшую «предпочтительность» первого состояния и на то, что процесс сам собой идет в направлении от второго состояния к первому. В предоставленной самой себе системе изменения должны были бы итти в направлении роста этой функции, и, когда она достигла бы максимальной возможной для данной системы величины, изменения должны были бы прекратиться: система достигла бы состояния термодинамического равновесия. При обратимых процессах эта функция не должна была бы изменяться, так как иначе был бы невозможен самопроизвольный обратный процесс. При необратимых процессах эта функция тем сильнее возрастала бы, чем более процесс необратим. Таким образом, возрастание этой функции служило бы количественной мерой необратимости.

Короче говоря, такая *характеристическая функция* могла бы служить в качестве полной характеристики термодинамической системы и происходящих в ней изменений.

Наиболее общее решение этой задачи дает характеристическая функция состояния, найденная Клаузиусом (1854) и названная им *энтропией*. Для частных случаев изотермических процессов более удобны другие характеристические функции, предложенные Гиббсом (1873) и Гельмгольцом (1882) и называемые *термодинамическими потенциалами*. Они, в противоположность энтропии, при самопроизвольных процессах уменьшаются (см. ниже).

Вернемся к рассмотренным в § 233 и 236 циклам, при которых работающая машина отнимает от нагревателя при температуре T_2 количество теплоты q_2, отдает из нее холодильнику при температуре T_1 количество теплоты q_1 и превращает остаток $A = q_2 - q_1$ в работу. Как было показано, второе начало термодинамики приводит к общему соотношению

$$\frac{q_2 - q_1}{q_2} \leqslant \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

где знак равенства относится к обратимому циклу, а знак неравенства—к необратимому.

Рассмотрим этот цикл теперь с точки зрения рабочего тела и с соблюдением правила знаков для теплоты. Количество теплоты q_2 получается телом; оно поэтому должно быть взято со знаком плюс, а количество теплоты q_1 отдается телом и его надо брать со знаком минус. Следовательно, неравенство второго начала должно быть переписано следующим образом:

$$\frac{q_2+q_1}{q_2} \leqslant \frac{T_2-T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{q_1}{q_2}+\frac{T_1}{T_2} \leqslant 0$$

или, наконец,

$$\frac{q_1}{T_1}+\frac{q_2}{T_2} \leqslant 0$$

если под $+q$ всегда подразумевать теплоту, поглощенную телом.

Можно доказать, что аналогичное соотношение

$$\sum \frac{q}{T} \leqslant 0$$

остается справедливым и в том случае, когда процесс ведется через любое число промежуточных резервуаров, каждый из которых отдает рабочему телу некоторое количество теплоты q_1, q_2... при некоторой температуре T_1, T_2... Если в каждой стадии количество полученной или отданной теплоты бесконечно мало (dq), то в пределе сумма обращается в интеграл, взятый по всему циклу

$$\oint \frac{dq}{T} \leqslant 0 \tag{138}$$

Это выражение представляет собой одну из разнообразных форм математического выражения второго начала термодинамики.

Дальше будем для большей ясности снабжать обозначения теплоты и работы индексами «обр.» для обратимых и «необр.» для необратимых процессов.

Если от состояния *1* система переходит в состояние *2* одним обратимым путем, а затем возвращается в состояние *1* другим обратимым путем, то на основании (138)

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{dq_{\text{обр.}}}{T} + \int_{(2)}^{(1)} \frac{dq_{\text{обр.}}}{T} = \int_{(1)}^{(1)} \frac{dq_{\text{обр.}}}{T} = \oint \frac{dq_{\text{обр.}}}{T} = 0$$

откуда непосредственно следует, что

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{dq_{\text{обр.}}}{T} = -\int_{(2)}^{(1)} \frac{dq_{\text{обр.}}}{T}$$

т. е. что интеграл не зависит от пути процесса и поэтому может быть представлен в виде разности двух значений некоторой функции S для обоих состояний

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{dq_{\text{обр.}}}{T} = S_2 - S_1 = \Delta S \tag{139}$$

Функция S называется *энтропией* системы в данном состоянии, а ΔS—изменением энтропии при переходе из состояния *1* в состояние *2*, которое, как сказано, *не зависит от пути перехода*, если последний обратим.

Это равносильно тому, что подинтегральная величина

$$dS = \frac{dq_{\text{обр.}}}{T} \tag{140}$$

есть *полный диференциал от переменных состояния*. Из сказанного также следует, что *энтропия есть однозначная функция состояния*.

В § 186 было показано, что внутренняя энергия есть однозначная функция состояния, что ΔU не зависит от пути процесса и что dU есть полный диференциал. Там указывалось на то, что любое из этих трех свойств можно рассматривать как одну из формулировок первого начала термодинамики.

Аналогичные свойства энтропии можно положить в основу второго начала термодинамики.

249. Необратимые процессы. В необратимом цикле

$$\oint \frac{dq_{\text{необр.}}}{T} < 0$$

Для того чтобы найти значение сответствующего интеграла, относящегося к незамкнутому процессу, можно поступить следующим образом. Перейдем необратимым путем от состояния *1* к состоянию *2* и затем вернемся обратимым путем к состоянию *1*. Тогда

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{dq_{\text{необр.}}}{T} + \int_{(2)}^{(1)} \frac{dq_{\text{обр.}}}{T} = \oint \frac{dq}{T} < 0 \tag{139a}$$

так как, имея необратимую стадию, весь цикл необратим. Отсюда получаем

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{dq_{\text{необр.}}}{T} < \int_{(1)}^{(2)} \frac{dq_{\text{обр.}}}{T}$$

и далее, подставляя (139)

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{dq_{\text{необр.}}}{T} < \Delta S$$

или при бесконечно малом изменении

$$dS > \frac{dq_{\text{необр.}}}{T}$$

Если процесс необратим, то изменение энтропии ΔS или dS то же, что при обратимом течении (ΔS соответствует тому изменению энтропии, которое имел бы процесс, если бы он велся обратимо). Однако для обратимого процесса ΔS совпадает с $\int \frac{dq}{T}$, а для необратимого ΔS больше этого интеграла.

Разность

$$\Delta S - \int_{(1)}^{(2)} \frac{dq_{\text{необр.}}}{T}$$

может служить *мерой необратимости процесса*. Она возрастает с увеличением необратимости.

250. Изотермические процессы. Если $T = \text{const}$, то (140) может быть непосредственно интегрировано:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{обр.}}}{T}, \tag{141}$$

т. е. *изменение энтропии обратимого изотермического процесса равно теплоте, поглощенной при этом процессе, деленной на его температуру.*

Для необратимого изотермического процесса (139а) дает

$$\Delta S > \frac{q_{\text{необр.}}}{T} \tag{142}$$

Сравнение (141) с уравнением второго начала

$$dA_{\text{обр.}} = q_{\text{обр.}} \frac{dT}{T}$$

дает соотношение

$$\Delta S = \frac{dA_{\text{обр.}}}{dT}, \tag{143}$$

справедливое для обратимых изотермических процессов (где $A_{\text{обр.}}$ есть максимальная работа).

Энтропия имеет размерность теплоты, деленной на температуру, как видно, например, из (141). Ее обычно, как и теплоту,

относят к одному молю. Размерность энтропии та же, что и теплоемкости, но их никак нельзя отождествлять: q/T и $q/\Delta T$ не одно и то же.

251. Пример. Рассмотрим случай испарения воды при 1 *ат*. Если этот процесс происходит при $T=373{,}15$ (точка кипения), то жидкость находится в равновесии с паром, испарение обратимо и изменение энтропии одного моля воды при переходе ее в пар

$$\Delta S=\frac{q}{T}=\frac{9712}{373{,}15}=26{,}03 \text{ } кал/моль\cdot град$$

где 9712—теплота испарения воды при 373,15°К.

Если испарение ведется необратимо, то ΔS больше, чем q/T. Это будет иметь место, например, при бурном испарении или при испарении выше точки кипения.

Как уже отмечалось, совершенно неправильно было бы вычислять ΔS химической реакции как отношение $-Q/T$ ее теплового эффекта к температуре, так как $-Q$ есть теплота, поглощенная при необратимом течении реакции. Для реакции: $q_{обр.}=\Delta U-A_{обр.}=\Delta U-A_{max}$.

252. Изолированная система. Рассмотрим теперь систему, изолированную от окружающей среды теплоизолирующими (адиабатическими) стенками. Последние не допускают теплообмена с окружающей средой, так что $dq=0$, и (140) или (141) дают

$$\Delta S\geqslant 0 \quad \text{или} \quad S_2\geqslant S_1 \tag{144}$$

т. е. *в изолированной системе возможны лишь такие процессы, при которых энтропия растет или остается неизменной.* Знак равенства справедлив для обратимого процесса, возможного в том случае, *если система находится в состоянии термодинамического равновесия.* При таком процессе энтропия остается постоянной.

Надо подчеркнуть, что сказанное относится к изолированной системе в ц е л о м. В отдельных ее частях возможны процессы, не удовлетворяющие условию (144), однако они одновременно компенсируются в других ее частях противоположными процессами.

Любую систему можно считать изолированной, если рассматривать ее вместе с окружающей ее средой. Если в ней происходит обратимый процесс, то увеличение энтропии ΔS системы сопровождается точно таким же уменьшением энтропии среды и, в итоге, $S=\text{const}$ (для системы и среды). Если процесс необратим, то уменьшение энтропии среды меньше увеличения энтропии системы и суммарная энтропия растет.

Например, увеличение энтропии воды при ее испарении в точке кипения равно 26,03 *кал/моль·град* (при 1 *ат*) и точно на ту же величину уменьшается энтропия среды, которая отдает воде 9712 *кал* при 373,15°.

Условие (144) позволяет находить с помощью энтропии направление термодинамических процессов.

253. Условие равновесия. Рассмотрим в более общем виде условия термодинамического равновесия. Самопроизвольное изменение в изолированной системе может итти лишь в направлении увеличения ее энтропии. Но такое увеличение имеет для каждой системы свои границы. Когда энтропия достигает максимальной возможной для данной системы величины, течение процесса прекращается и наступает состояние термодинамического равновесия, так как обратный процесс был бы связан с уменьшением энтропии и поэтому самопроизвольно итти не может: *условием равновесия в изолированной системе является максимум ее энтропии.*

Состояние, соответствующее максимуму энтропии, находят из обычного соотношения

$$dS = 0 \tag{145}$$

причем диференцирование нужно вести в условии изолированной системы (постоянный объем v и постоянная внутренняя энергия U). Точнее это условие записывать в виде

$$(\delta S)_{U,v} = 0 \tag{145a}$$

где знак варьирования δ означает диференцирование по параметрам при постоянных U и v.

Для того чтобы найти условие равновесия, надо энтропию выразить через переменные термодинамического состояния. Комбинируя (141) и (142) с (82), находим

$$dS \geqslant \frac{dU + dA}{T} \tag{146}$$

Если процесс обратим и $A_{\text{обр.}} = p\,dv$ представляет собой работу расширения, то

$$dS = \frac{dU + p\,dv}{T} \tag{147}$$

Для изолированной системы ($U = \text{const}$ и $v = \text{const}$) это даст, в согласии с (145), $dS = 0$.

Выражение (147) служит для вычисления энтропии (§ 256), а выражение (146) Планк считает наиболее общей и точной математической формулировкой второго начала термодинамики.

Если несколько ограничить общность решения задачи и рассматривать лишь изотермические процессы, то вместо энтропии удобнее и проще пользоваться другими характеристическими

функциями—термодинамическими потенциалами. Они избавляют от необходимости при нахождении направления процесса и условий равновесия рассматривать не только систему, но и окружающую ее среду. В химической термодинамике ими пользуются значительно чаще, чем энтропией.

254. Термодинамические потенциалы. Максимальная работа обратимого процесса не зависит от его пути. Поэтому, так же как и другие обладающие этим свойством величины, характеризующие процесс (например, изменение внутренней энергии или энтропии), ее можно представить в виде разности двух значений некоторой функции F, относящихся к конечному и начальному состояниям

$$A = -(F_2 - F_1) = -\Delta F \tag{148}$$

Вид функции F можно найти следующим образом. Для обратимого процесса (146) обращается в

$$-dA = dU - TdS$$

При постоянной температуре это выражение можно непосредственно интегрировать, так как согласно обоим началам термодинамики dU и dS представляют собой полные диференциалы (§ 186 и 248)

$$-A = U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1) = (U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)$$

Это последнее выражение совпадает с (148), если положить

$$F = U - TS \tag{149}$$

Функция F называется *термодинамическим потенциалом при постоянном объеме* (часто ее называют также *свободной энергией*).

Как видно из (148), *уменьшение F равно максимальной работе обратимого изотермического процесса.*

Максимальная полезная работа процесса, протекающего при постоянном давлении, $A' = A - p\Delta v$ также может быть представлена в виде разности двух значений некоторой другой функции Φ

$$A' = -(\Phi_2 - \Phi_1) = -\Delta\Phi \tag{150}$$

Из соотношения

$$A = A' + p\Delta v = -\Delta F$$

находим, подставляя (148) и (150), $\Delta\Phi = \Delta F + p\Delta v$ или $\Phi_2 - \Phi_1 = F_2 - F_1 + pv_2 - pv_1$, или $\Phi = F + pv$, или наконец

$$\Phi = U - TS + pv = H - TS \tag{151}$$

Функция Ф называется *термодинамическим потенциалом при постоянном давлении* (иногда и ее также называют *свободной энергией*)*.

Как видно из (150), *уменьшение Ф равно максимальной полезной работе обратимого изотермического процесса, протекающего при постоянном давлении.*

Название термодинамических потенциалов было дано функциям F и Ф из-за их формального сходства с потенциалом консервативной силы в механике или электрическим потенциалом: они представляют собой однозначные функции состояния и их приращение дает работу процесса перехода из одного состояния в другое, которая не зависит от пути этого перехода.

Термодинамические потенциалы имеют простой физический смысл. Согласно второму началу термодинамики изменение внутренней энергии ΔU при процессе не может быть целиком использовано для получения работы. Максимальную работу A дает процесс, идущий обратимо, а количество энергии $\Delta U - A$ остается в виде теплоты, не способной к превращению в работу. Можно поэтому запас U внутренней энергии тела представить как сумму двух слагаемых

$$U = F + G$$

из которых F отвечает доле внутренней энергии, способной превращаться в работу и называемой *свободной энергией*, и G—остатку, не способному превращаться в работу, который можно называть *связанной энергией*. Сравнение с (149) дает

$$G = TS$$

При изотермическом обратимом процессе изменение F соответствует максимальной работе и изменение G—теплоте обратимого процесса (скрытой теплоте), так как согласно (148) $\Delta F = -A$ и согласно (141) $\Delta G = T\Delta S = q$.

Применение термодинамических потенциалов очень упрощает химическую термодинамику, давая простые и строгие пути решения ее задач.

Ниже (§ 258) будут доказаны соотношения

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -S$$

что вместе с (149) и (151) дает важные зависимости

$$F - U = T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v \quad \text{и} \quad \Phi - H = T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p \qquad (152)$$

* Льюис и его школа обозначают термодинамический потенциал при постоянном объеме через A и термодинамический потенциал при постоянном давлении через F.

Написав их для состояний 2 и 1 и беря разности, находим

$$\Delta F - \Delta U = T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v \quad \text{и} \quad \Delta\Phi - \Delta H = T\left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial T}\right)_p . \quad (153)$$

т. е. те же две формы уравнения Гиббса-Гельмгольца, которые были получены другим путем в § 242. Действительно, $\Delta F = -A$ (при $v = \text{const}$) и $\Delta\Phi = -A$ (при $p = \text{const}$), $\Delta U = -Q_v$ и $\Delta H = -Q_p$, где A—максимальная (полезная) работа и Q—тепловые эффекты.

255. Направление и условия равновесия изотермических процессов. Подобно тому как изменение энтропии определяет направление самопроизвольных процесов в изолированных системах, изменение термодинамических потенциалов может служить для той же цели при любых изотермических процессах.

Диференцирование (149) и (151) дает

$$dF = dU - TdS - SdT \quad \text{и} \quad d\Phi = dU - TdS - SdT + p\,dv + v\,dp \quad (a)$$

С другой стороны, соотношение (146) для второго начала

$$TdS \geqslant dU + dA \quad (b)$$

применимо для любого самопроизвольно идущего процесса. Сравнение (a) и (b) дает

$$-(dF + SdT) \geqslant dA \quad \text{и} \quad -(d\Phi + SdT - p\,dv - v\,dp) \geqslant dA$$

Если процесс изотермический, то $dT = 0$, откуда

$$-dF \geqslant dA \quad \text{и} \quad -(d\Phi - p\,dv - v\,dp) \geqslant dA$$

При химических реакциях обычно вся работа сводится в конечном счете к работе расширения. Поэтому, если изотермический процесс протекает при постоянном объеме (например, химическая реакция в закрытом сосуде), то эта работа равна нулю и

$$-dF \geqslant 0, \quad \text{или} \quad dF \leqslant 0 \quad (154)$$

Если изотермический процесс протекает при постоянном давлении, то $dp = 0$, и, так как $dA = p\,dv$ сокращается, то

$$-d\Phi \geqslant 0, \quad \text{или} \quad d\Phi \leqslant 0 \quad (155)$$

Таким образом, *самопроизвольные изотермические процессы всегда идут при постоянном объеме в направлении уменьшения потенциала F или при постоянном давлении—в направлении уменьшения потенциала Φ.*

Если такие процессы протекают обратимо, то справедлив знак равенства

$$dF = 0 \text{ (при } v, T = \text{const)} \quad \text{или} \quad d\Phi = 0 \text{ (при } p, T = \text{const)} \quad (156)$$

Но обратимые процессы равновесны; поэтому последние условия являются вместе с тем условиями равновесия изотермических процессов.

Надо отметить, что уменьшение термодинамических потенциалов при самопроизвольных изотермических процессах уже следует из соотношения (b) § 238, так как условие $A > 0$ для таких процессов равносильно условиям $\Delta\Phi < 0$ или $\Delta F < 0$, т. е,

$$\Phi_2 < \Phi_1 \quad \text{или} \quad F_2 < F_1$$

К вопросу об условиях равновесия можно подойти несколько иначе. Так как самопроизвольные процессы идут лишь в направлении уменьшения термодинамических потенциалов, то они должны останавливаться, когда величины F и Φ достигают минимальной возможной для данной системы величины. Условие минимума выражается соотношениями (156), если диференцирование вести при $T = \text{const}$ и $v = \text{const}$ для F или при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ для Φ. Точнее эти условия можно записать следующим образом:

$$\delta(F)_{v,T} = 0 \quad \text{или} \quad \delta(\Phi)_{p,T} = 0 \tag{156a}$$

(сравнить с § 253).

Таким образом, равновесие изотермично-изохорических процессов удобнее всего изучать с помощью потенциала F, а изотермично-изобарических—с помощью потенциала Φ.

Если работа, совершенная системой, не ограничивается работой расширения, то условия равновесия будут:

$$dF = -dA \quad (\text{при } T = \text{const})$$

и

$$d\Phi - pdv = -dA \quad (\text{при } p = \text{const и } T = \text{const})$$

Иначе говоря, в равновесном изотермическом процессе все изменение F обращается в работу, а если процесс, кроме того, изобарный, то все изменение Φ обращается в полезную работу.

256. Характеристические функции идеальных газов. Внутренняя энергия идеального газа зависит лишь от температуры (закон Джоуля, § 191). Поэтому согласно (89)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{dU}{dT} = C_v$$

и после интегрирования имеем

$$U = U_0 + \int C_v\, dT$$

Вводя

$$H = U + pv = U + RT \quad \text{и} \quad C_p = C_v + R$$

получаем

$$H = H_0 + \int C_p\, dT$$

Если, как обычно, U_0 отнесено к $T = 0$, то интегрирование ведется от 0 до T, причем $U_0 = H_0$.

Энтропия вычисляется из (147):

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}\,dv = C_v\frac{dT}{T} + R\,\frac{dv}{v}$$

и после интегрирования

$$S = S_0 + \int \frac{C_v}{T}\,dT + R\ln v = (S_0 + R\ln R) + \int \frac{C_p}{T}\,dT - R\ln p \qquad (157)$$

Выбор нулевого состояния можно будет сделать лишь позже (теорема Нернста, § 285). Пока же можно считать S_0 отнесенным к некоторому произвольному нулевому состоянию (T_0, p_0, v_0).

Вводя U, H и S в (149) и (151), находим:

$$F = F^{(0)} - RT\ln v \quad \text{и} \quad \Phi = \Phi^{(0)} + RT\ln p \qquad (158)$$

где

$$F^{(0)} = U_0 - S_0T + \int C_v\,dT - T\int \frac{C_v}{T}\,dT$$

$$\Phi^{(0)} = H_0 - S_0T - RT\ln R + \int C_p\,dT - T\int \frac{C_p}{T}\,dT$$

Таким образом, для идеального газа $F^{(0)}$ и $\Phi^{(0)}$ зависят лишь от температуры.

Для идеального одноатомного газа теплоемкости не зависят от температуры. Поэтому

$$U = U_0 + C_vT \qquad H = H_0 + C_pT \qquad S = S^{(0)} + R\ln v$$

$$F = F^{(0)} - RT\ln v \qquad \Phi = \Phi^{(0)} + RT\ln p$$

где

$$S^{(0)} = S_0 + C_v\ln T \qquad F^{(0)} = U_0 - S_0T + C_vT\,(1 - \ln T)$$

$$\Phi^{(0)} = H_0 - S_0T - RT\ln R + C_pT\,(1 - \ln T)$$

Полезно отметить, что формулы для постоянных C_v и C_p остаются верными и в тех случаях, когда теплоемкости изменяются с температурой, если для них взяты средние значения от 0 до T.

Вычисление требует знания не только функциональной зависимости функций U, H, S, F и Φ от термодинамических переменных p, T или v, T, но и значений U_0 и S_0, для чего недостаточно одних термодинамических уравнений. Методы вычислений будут даны в § 302—308 и 322.

257. Смешение идеальных газов. Пусть взяты n_1 молей газа *1* и n_2 молей газа *2*, находящихся в двух сосудах при одинаковом давлении P. Согласно (157) их суммарная энтропия S равна

$$S = n_1S_1 + n_2S_2 = n_1S_1^{(0)} + n_2S_2^{(0)} - n_1R\ln P - n_2R\ln P$$

Соединив оба сосуда и смешав газы, мы получаем суммарную энтропию S_{12}

$$S_{12} = n_1S_1^{(0)} + n_2S_2^{(0)} - n_1R\ln p_1 - n_2R\ln p_2$$

так как величины $S_1^{(0)}$ и $S_2^{(0)}$ не зависят от объема и поэтому не изменились, а парциальные давления газов в смеси стали p_1 и p_2, причем согласно закону Дальтона

$$p_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}P = N_1P \quad \text{и} \quad p_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}P = N_2P$$

где N_1 и N_2—молярные доли обоих газов в смеси*.

Изменение ΔS энтропии при смешении:

$$\Delta S = S_{12} - S = -n_1 R \ln \frac{p_1}{P} - n_2 R \ln \frac{p_2}{P}$$

или

$$\Delta S = -n_1 R \ln N_1 - n_2 R \ln N_2 \qquad (a)$$

Так как всегда N_1 и N_2 меньше единицы, то логарифмы отрицательны, $\Delta S > 0$, и смешение идет самопроизвольно, но обратное самопроизвольное разделение смеси невозможно.

Для изменения термодинамического потенциала Ф при смешении газов имеем согласно (158):

$$\Phi = n_1 \Phi_1^{(0)} + n_2 \Phi_2^{(0)} + n_1 RT \ln P + n_2 RT \ln P$$

$$\Phi_{12} = n_1 \Phi_1^{(0)} + n_2 \Phi_2^{(0)} + n_1 RT \ln p_1 + n_2 RT \ln p_2$$

откуда

$$\Delta\Phi = \Phi_{12} - \Phi = n_1 RT \ln N_1 + n_2 RT \ln N_2 \qquad (b)$$

Таким образом, всегда $\Delta\Phi < 0$, что опять-таки соответствует самопроизвольно идущему необратимому процессу.

Максимальная работа смешения $A = -\Delta\Phi$ положительная величина. Она достигается при обратимом смешении, которое может быть осуществлено с помощью полупроницаемых перегородок.

Рассмотрим пример. Разделение перегонкой 2 *кг* смеси из 50% бензола и 50% толуола на компоненты требует в условиях техники около 150 000 *кал*. Эта смесь содержит $n_1 = 1000/78 = 12{,}8$ молей бензола и $n_2 = 1000/92 = 10{,}9$ молей толуола. Отсюда $N_1 = 0{,}541$ и $N_2 = 0{,}459$. Формула (b) дает при $T = 273° + 95° = 368°$:

$$\Delta\Phi = 1{,}987 \cdot 368 \cdot 2{,}303\,(12{,}8 \cdot \lg 0{,}541 + 10{,}9 \cdot \lg 0{,}459) = -11\,956 \text{ кал}$$

Таким образом, термодинамическое использование энергии составляет лишь 8%. Эта малая величина объясняется, в первую очередь, высокой степенью необратимости фракционной перегонки в условиях промышленных колонок.

Выражение (а) ведет к интересному парадоксу, впервые отмеченному Гиббсом. Величина ΔS смешения не зависит от рода газов, но если оба газа совершенно идентичны, то, очевидно, $\Delta S = 0$, так как при открытии перегородки, соединяющей оба сосуда, никаких термодинамических изменений не произойдет. Таким образом, величина ΔS скачком переходит от нуля при полной идентичности газов до величины, определяемой выражением (а), при малейшем их различии (например, если это изотопы или оптические изомеры).

Разрешение этого парадокса выходит за рамки термодинамики. В кратких чертах оно заключается в том, что взаимная диффузия совершенно идентичных молекул есть ненаблюдаемый процесс; в этом случае формула (а) перестает быть применимой, так как нельзя говорить о смешении. Можно это еще пояснить следующей аналогией, основанной на примере из § 239. Если песчинки в обоих мешках совершенно идентичны и ничем не отличаются, то их разделение может быть произведено каким-угодно способом, например простым вдвиганием перегородки, что не требует никакого специального воздействия (сортировки) и не связано с изменением степени беспорядочности.

* Из $p_1 = n_1 \frac{RT}{V}$, $p_2 = n_2 \frac{RT}{V}$ и $p_1 + p_2 = P$.

Об упорядочении смеси можно говорить лишь при наличии возможности каким-либо путем отметить оба рода молекул и тогда разделение требует сортировки, осуществление которой совершенно не зависит от степени различия обоих родов молекул, если только они вообще различимы.

258. Соотношения между термодинамическими функциями. Начнем с напоминания известного из диференциального исчисления положения, согласно которому полный диференциал функции $\varphi(x, y)$ можно представить в виде

$$d\varphi = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)_x dy$$

причем должно быть соблюдено тождество:

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_y\right]_x = \frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)_x\right]_y \tag{a}$$

Это свойство позволяет получить разнообразные соотношения между термодинамическими функциями, некоторые из которых мы рассмотрим.

Подставляя (147) в диференциал выражения (149)

$$dF = dU - TdS - SdT$$

и выражения (151)

$$d\Phi = dU - TdS - SdT + p\,dv + v\,dp$$

находим

$$dF = -SdT - p\,dv \quad \text{и} \quad d\Phi = -SdT + v\,dp \tag{b}$$

так как согласно второму началу термодинамики $d\Phi$ и dF суть полные диференциалы, то

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S \qquad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -S \tag{159}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p \qquad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = v \tag{160}$$

С другой стороны, вторичное диференцирование дает согласно (a)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{c}$$

Обратимся теперь к выражению для энтропии:

$$dS = \frac{dU + p\,dv}{T}$$

Так как dS есть также полный диференциал, то

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v = \frac{1}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U = \frac{p}{T} \tag{161}$$

Представим $U = \varphi(p, T)$ и $U = \varphi(v, T)$ в виде:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp \quad \text{и} \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv$$

причем согласно (89) и (90)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = C_p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v \tag{d}$$

Это дает

$$dS = \frac{C_p}{T}dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp = \frac{C_v}{T}dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv$$

откуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T} \tag{162}$$

или согласно (159)

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_v = -\frac{C_v}{T}$$

Диференцирование (с) по T и (162) по v или p и сравнение их на основании (а) дает

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = +T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \tag{163}$$

что дает зависимость теплоемкостей от объема и давления.

Разность $C_p - C_v$ можно найти следующим образом. Согласно (d)

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Но по известному правилу диференциального исчисления

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T$$

откуда

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T\right]$$

С другой стороны, из определения энтропии и из (с) следует:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \tag{e}$$

или

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = T\alpha\beta v_0 p_0 \tag{164}$$

где $\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ и $\beta = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ — коэфициент термического расширения и термический коэфициент давления.

Для идеального газа, подчиняющегося уравнению состояния $pv = RT$, можно получить ряд дальнейших следствий.

1) C_p и C_v не зависят от объема и давления, так как в (163)

$$T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{R}{p}\right)_p = 0, \quad T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{R}{v}\right)_v = 0$$

2) $C_p - C_v = R$ (§ 193), так как по (164)

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = T\cdot\frac{R}{p}\cdot\frac{R}{v} = \frac{RT}{pv}R = R$$

3) Внутренняя энергия не зависит от объема, так как по (е)

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = T\frac{R}{v} - p = 0$$

Точно так же можно доказать, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от давления. Таким образом

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \text{ (закон Джоуля, § 191)}$$

Из вышеизложенного следует, что термодинамические потенциалы вместе с их первыми и вторыми производными определяют все термодинамические свойства и состояние тел. С другой стороны, их изменение дает направление процесса и условия равновесия. Все это оправдывает данное им название характеристических функций. Для независимых переменных v и T наиболее пригоден потенциал F, а для независимых переменных p и T—потенциал Φ. При независимых переменных p и v удобнее в качестве характеристической функции применять энтропию.

259. Метод Гиббса. Условия равновесия химических систем, связь между константой равновесия и максимальной работой и другие основные термодинамические зависимости были выше найдены с помощью соответствующих циклов. Этот путь получения термодинамических соотношений, удобный своей наглядностью, не является, однако, прямым и, тем более, самым общим. Более непосредственно ведет к цели разыскание экстремальных значений тех или иных характеристических функций, выбор которых зависит от условий задачи. Эти максимумы или минимумы, как было выше показано (§ 253 и 255), соответствуют состояниям равновесия.

Метод характеристических функций был разработан с большой строгостью и изяществом в замечательных трудах Гиббса (1876—1878), создателя непревзойденной до сих пор системы термодинамики. Независимо от него ту же задачу в несколько менее общей форме рассмотрел позже Планк. Начинающим этот метод кажется более сложным, чем метод циклов, из-за его абстрактности, но в конечном счете он приводит к очень простым общим уравнениям, из которых быстро и легко могут быть получены разнообразные термодинамические соотношения. Его преимущества перед методом циклов особенно убедительны при решении более сложных задач. Многие учебники термодинамики целиком построены на тех или иных вариантах метода Гиббса.

В обычной обстановке лаборатории и производства процессы протекают при постоянном давлении, и в таких случаях наиболее простой путь разыскания равновесия—это применение термодинамического потенциала при постоянном давлении Φ, минимум которого при постоянных температуре и давлении является условием состояния равновесия (§ 255).

Если для однородного тела величина Φ зависит лишь от давления, температуры и массы, то для смеси или для химической системы она также зависит и от чисел молей n_1, n_2, ... ее составных частей:

$$\Phi = \Phi(p, T, n_1, n_2, \ldots) \tag{a}$$

В том случае, когда эти составные части системы подчиняются уравнению состояния идеальных газов $p_i V = n_i RT$ (где p_i—парциальное давление данной составной части и V—общий объем системы), то, согласно (158), для каждой из них термодинамический потенциал одного моля:

$$\Phi_i = \Phi_i^{(0)} + RT \ln p_i \tag{165}$$

где $\Phi_i^{(0)}$ зависит лишь от температуры. Для неидеальных систем $\Phi_i^{(0)}$ зависит также и от общего давления.

Для смеси из n_1, n_2,.., молей каждого компонента

$$\Phi = n_1\Phi_1 + n_2\Phi_2 + \ldots \tag{166a}$$

или, подставляя (165)

$$\Phi = n_1\Phi_1^{(0)} + n_1\Phi_2^{(0)} + \ldots + RTn_1 \ln p_1 + RTn_2 \ln p_2 + \ldots$$

что можно написать сокращенно в следующем виде:

$$\Phi = \sum n_i\Phi_i^{(0)} + RT \sum n_i \ln p_i \tag{166}$$

Согласно (а)

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial\Phi}{\partial p} dp + \frac{\partial\Phi}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial\Phi}{\partial n_2} dn_2 + \ldots$$

причем диференцирование производится по данной переменной при постоянстве всех остальных переменных; например по n_1 при постоянных p, T, n_2, n_3,...

При p=const и T=const равновесие достигается тогда, когда Φ равно минимуму или $d\Phi=0$, откуда для равновесия имеем условие

$$d\Phi = \sum \frac{\partial\Phi}{\partial n_i} dn_i = 0 \tag{b}$$

Это совпадает с условием равновесия $\delta(\Phi)_{p,T}=0$, приведенным в § 255.

Величины

$$\mu_1 = \frac{\partial\Phi}{\partial n_1}, \qquad \mu_2 = \frac{\partial\Phi}{\partial n_2} \text{ и т. д.} \tag{167}$$

Гиббс назвал *химическими потенциалами компонентов* смеси*. Они отвечают изменению величины Φ смеси при добавлении к ней одного моля данного компонента.

Вводя (167) в (b), получаем условие равновесия при p =const и T=const в виде:

$$\sum \mu_i \, dn_i = 0 \tag{c}$$

Пусть в системе из компонентов L_1, L_2,..., M_1, M_2,... протекает реакция

$$\nu_1 L_1 + \nu_2 L_2 + \ldots = \nu_1' M_1 + \nu_2' M_2 + \ldots$$

* Их также называют *парциальными свободными энергиями* или *парциальными термодинамическими потенциалами* компонентов в смеси.

где ν—числа молей, входящие в стехиометрическое уравнение реакции. Пусть прореагирует количество $dn_1 = \nu_1 dn$ компонента L_1. Тогда одновременно с этим исчезает $dn_2 = \nu_2 dn$ компонента L_2 и образуется $dn'_1 = \nu'_1 dn$ компонента M_1, $dn'_2 = \nu'_2 dn$ компонента M_2 и т. д. Если исчезающие ν брать с минусом, а образующиеся с плюсом, то, очевидно

$$dn_1 : dn_2 \ldots : dn'_1 : dn'_2 \ldots = -\nu_1 : -\nu_2 \ldots : +\nu'_1 : +\nu'_2 \ldots$$

и, как легко видеть, условие равновесия (с) обращается в

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \qquad (168)$$

(с соблюдением знаков для ν). Это—общее условие химического равновесия при p=const и T=const.

Величины μ_1, μ_2 ... можно найти, диференцируя выражение для Φ, например (166), по n_1, n_2,... В результате несложного расчета * находим, что μ_1 совпадает с Φ_1, μ_2 с Φ_2 и т. д.: химический потенциал Гиббса каждого компонента в смеси равен термодинамическому потенциалу одного моля его в этой смеси. Поэтому согласно (165)

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + RT \ln p_i \qquad (169)$$

где $\mu_i^{(0)} = \Phi_i^{(0)}$ зависит в идеальных системах лишь от температуры, а в неидеальных также и от давления.

Окончательно условие равновесия (168) обращается в

$$\sum \nu_i (\mu_i^{(0)} + RT \ln p_i) = 0 \qquad (170)$$

где

$$\sum \nu_i \mu_i^{(0)} = \sum \nu_i \Phi_i^{(0)}$$

260. Некоторые примеры. Покажем, как просто и легко могут быть получены некоторые из рассмотренных выше или приводимых дальше соотношений с помощью общего условия равновесия (170).

а) Константа равновесия. Перепишем (170) в виде

$$\sum \nu_i \ln p_i = -\frac{\sum \nu_i \mu_i^{(0)}}{RT} \qquad (171)$$

Правая часть этого выражения, в случае идеальных систем, зависит лишь от температуры (в случае неидеальных систем также и от общего давления), но не от парциальных давлений. Обозначив

$$\sum \nu_i \ln p_i = \ln K_p \qquad (172)$$

---

* Если при постоянных p и T увеличить все n_1, n_2,.. в x раз, то, очевидно, Φ также увеличится в x раз, т. е. Φ есть гомогенная функция первой степени от n_1, n_2,... Согласно известной теореме Эйлера для гомогенных функций

$$\Phi = n_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \ldots$$

Сравнение этого выражения с (166а) дает:

$$\mu_1 = \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = \Phi_1, \quad \mu_2 = \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} = \Phi_2 \text{ и т. д.}$$

мы приходим к выводу, что для каждой заданной T величина K_p постоянна. Написав (172) в развернутом виде, легко увидеть, что K_p совпадает с той величиной, которая в § 243 была названа константой равновесия и определена выражением (128).

Принимая во внимание, что $\sum \nu_i \mu_i^{(0)} = \sum \nu_i \Phi_i^{(0)} = \Delta\Phi^{(0)}$, находим* сравнением (171) и (172)

$$\ln K_p = -\frac{\Delta\Phi^{(0)}}{RT} \tag{172a}$$

Подставляя значения для $\Phi^{(0)}$ из (158) и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получаем:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0}{4,575T} + \int\limits_0^T \frac{\Delta C_p}{4,575T}\,dT - \frac{1}{T}\int\limits_0^T \frac{\Delta C_p}{4,575}\,dT + \frac{\Delta(S_0 + R\ln R)}{4,575} \tag{173}$$

что, если обозначить постоянный член $\frac{S_0 + R\ln R}{4,575}$ через j, совпадает с (230), так как $-\Delta H_0 = Q_0$.

б) Изобара реакции. Диференцирование (172а) по T дает

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{R}\cdot\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta\Phi^{(0)}}{T}\right)_p$$

Согласно (153) и (158)

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta\Phi^{(0)}}{T}\right)_p = -\frac{1}{T^2}\left(\Delta\Phi^{(0)} - T\frac{\partial\Delta\Phi^{(0)}}{\partial T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} = \frac{Q_p}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = -\frac{Q_p}{RT^2}$$

Это—уравнение изобары реакции, уже полученное в § 247.

в) Изменение константы равновесия с давлением. Диференцирование (172а) по P дает

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{R}\cdot\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\Delta\Phi^{(0)}}{T}\right) = 0 \tag{174}$$

так как $\mu^{(0)}$ или $\Phi^{(0)}$ не зависит от давления. Таким образом, для идеальных систем K_p не зависит от давления. Для неидеальных систем это заключение перестает быть верным.

Как указывалось в § 244, константу равновесия часто выражают через молярные доли N, причем согласно (130)

$$\ln K_N = \sum \nu_i \ln N_i = \ln K_p - \Delta\nu \ln P$$

* Например, для $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ имеем $\Sigma\nu_i\Phi_i^{(0)} = 2\Phi_{H_2O}^{(0)} - 2\Phi_{H_2}^{(0)} - \Phi_{O}^{(0)}$, что мы выше всюду обозначали через $\Delta\Phi^{(0)}$.

откуда, принимая во внимание (174),

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta\nu}{P}$$

Это выражение равносильно следующему:

$$\left(\frac{\partial \ln K_N}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \qquad (175)$$

где ΔV—приращение объема при реакции*. Таким образом, K_N, в отличие от K_p, зависит от давления даже для идеальных систем.

261. Неидеальные системы. До сих пор рассматривались лишь такие системы, газообразные составные части которых подчиняются законам идеальных газов, т. е. уравнению состояния $p_1V = n_1RT$. Для неидеальных систем уравнения (127) и (136) изотермы и изобары реакции, а также все остальные термодинамические соотношения, для нахождения которых было применено уравнение состояния идеальных газов (большинство формул гл. X и XI), неверны. В частности, величина K_p перестает быть функцией одной лишь температуры, а изменяется также и с общим давлением.

Применение термодинамики к неидеальным системам принципиально возможно путем повторения всех вычислений с заменой уравнения состояния идеальных газов другим уравнением состояния, отвечающим опытным данным (например, с умеренной точностью, уравнением Ван-дер-Ваальса). Этот путь оказывается, однако, мало плодотворным.

Практическое разрешение задачи было дано Льюисом. Принцип его метода заключается в том, что термодинамические соотношения, описывающие равновесия идеальных газов, оставляются в силе и для неидеальных систем. Для того чтобы согласовать их с опытом, надо заменить в них фактические парциальные давления или концентрации некоторыми эффективными давлениями, называемыми *летучестями* (fugacity), или эффективными концентрациями, называемыми *активностями*. Такая замена оставалась бы лишь формальным перенесением затруднений из одной области в другую, если бы вместе с тем не были даны опытные, а иногда и теоретические пути для нахождения этих величин.

---

* До реакции $PV = \sum \nu_1 RT$, а после нее $PV' = \sum \nu_1' \cdot RT$, откуда $P \cdot \Delta V = \Delta\nu\, RT$, или $\frac{\Delta\nu}{P} = \frac{\Delta V}{RT}$ (где $\Delta\nu = \sum \nu_1' - \sum \nu_1$).

Пусть газ расширяется изотермически от давления p_0 до p. Если в этих пределах к нему применимо уравнение состояния идеального газа, то согласно (86) и (150) работа расширения

$$A = -\Delta\Phi = RT \ln \frac{p_0}{p}$$

Для неидеального газа это выражение перестает быть верным. Льюис заменяет давления p_0 и p летучестями f_0 и f, подбирая последние так, чтобы и для неидеальных газов сохранялось в силе выражение

$$A = -\Delta\Phi = RT \ln \frac{f_0}{f} \qquad (176)$$

Такое определение летучести, однако, неоднозначно, так как, например, умножив все f на некоторый произвольный постоянный коэфициент k, т. е. взяв kf_0 и kf вместо f_0 и f, мы получим то же выражение (176). Поэтому Льюис вводит дополнительное условие: для идеального газа летучесть совпадает с давлением, т. е. $p = f$, откуда необходимо следует: $k = 1$.

Таким образом, летучесть определяется двумя условиями: 1) термодинамические уравнения для равновесий и максимальной работы идеальных газов сохраняют силу и для неидеальных газов, если заменить давления летучестями, 2) летучесть совпадает с давлением, если последнее настолько мало, что газ становится идеальным.

Из (176) следует, что термодинамический потенциал неидеального газа определяется соотношением

$$\Phi = \Phi^{(0)} + RT \ln f \qquad (177)$$

так как согласно ему $\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0 = RT \ln f/f_0$. Это выражение заменяет (158) из § 256.

В газовой смеси для каждого ее компонента

$$\Phi_i = \Phi_i^{(0)} + RT \ln f_i \qquad (178)$$

т. е. в термодинамических уравнениях для неидеальных газовых смесей парциальные давления p_i должны быть заменены парциальными летучестями f_i.

Повторяя выводы § 243 и 244, однако с заменой парциальных давлений летучестями, мы находим, что при химической реакции в системе, не подчиняющейся законам идеальных газов, постоянным будет не $\lg K_p = \Delta \lg p_i$, а $\lg K_f = \Delta \lg f_i$ и что истинной константой равновесия, зависящей от одной лишь температуры, будет не K_p, а

$$K_f = \frac{f_{M_1}^{\nu_1'} \cdot f_{M_2}^{\nu_2} \cdots}{f_{L_1}^{\nu_1} \cdot f_{L_2}^{\nu_2} \cdots} \qquad (179)$$

т. е. то же выражение, что и для K_p, однако с заменой в нем парциальных давлений парциальными летучестями. Лишь при малых давлениях, когда f совпадает с p, мы имеем $K_p = K_f$. Обычно это приближение достаточно, но при давлениях в десятки и сотни атмосфер, часто применяемых в современной химической технологии, оно перестает быть верным для точных расчетов.

В более общем виде задача термодинамики неидеальных систем разрешается применением активностей вместо летучестей. Активность пропорциональна летучести и отличается от нее выбором того коэфициента k, который выше был определен с помощью указанного добавочного условия: $f \rightarrow p$, когда $p \rightarrow 0$. Льюис показал, что такой выбор значения k не всегда наиболее удобен. Целесообразно для разных типов задач выбирать разные k; величины $a = kf$ называют в отличие от летучестей активностями.

В соответствии с этим термодинамические потенциалы неидеального однородного газа и компонентов неидеальной газовой смеси определяются соотношениями

$$\Phi = \Phi^{(0)} + RT \ln a \quad \text{и} \quad \Phi_i = \Phi_i^{(0)} + RT \ln a_i \tag{180}$$

причем $\Phi^{(0)}$ в (177) может отличаться от $\Phi^{(0)}$ в (180) на величину, зависящую от выбранного нормирования, т. е. от величины коэфициента k.

Теперь истинная константа равновесия будет определяться выражением

$$\lg K_a = \Delta \lg a \tag{181a}$$

или в развернутом виде

$$K_a = \frac{a_{M_1}^{\nu_1'} \cdot a_{M_2}^{\nu_2'} \cdots}{a_{L_1}^{\nu_1} \cdot a_{L_2}^{\nu_2} \cdots} \tag{181}$$

Для газов активность нормируется так, чтобы она совпадала с летучестью (k берут равным единице). Поэтому для газов K_a и K_f идентичны. Наиболее плодотворно применение активностей в термодинамике растворов, что будет рассмотрено в гл. XV и сл.

Рассмотрим вопрос о летучестях и активностях в свете метода Гиббса, изложенного в предыдущих параграфах. Для неидеальных систем соотношение (169) для химического потенциала компонента смеси необходимо заменить выражением

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + RT \ln f_i \tag{178a}$$

где f_i—парциальная летучесть данного компонента в смеси, совпадающая в идеальных газовых смесях с парциальным давлением p_i. Величина $\mu_i^{(0)}$ в (178a) зависит от одной лишь температуры (и не зависит от давления) для любых газов, тогда как в выражении (169) это справедливо лишь для идеальных газов.

Повторяя выводы из § 260 с выражением (178а) вместо (169), находим, что в неидеальной смеси истинной константой равновесия, не зависящей от давления, будет не K_p, определяемая выражением $\ln K_p = \Sigma \nu_i \ln p_i$, но K_f, определяемая выражением

$$\ln K_f = \sum \nu_i \ln f_i \tag{179a}$$

что совпадает с (179).

При пользовании активностями вместо летучестей

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + RT \ln a_i \tag{180a}$$

и соответственно

$$\ln K_a = \sum \nu_i \ln a_i \tag{181a}$$

что совпадает с (181).

Величина $\mu^{(0)}$ из (180а) отличается от $\mu^{(0)}$ из (178а) на постоянное слагаемое, зависящее от выбора нормирования активностей, т. е. от величины k. Для газов указанное выше нормирование дает $k=1$ и $f_i = a_i$, так что оба $\mu^{(0)}$ совпадают.

262. Вычисление летучестей. Термодинамические уравнения для газов определяют летучести, а опытно наблюдаемыми величинами являются парциальные давления. Нужно, поэтому, установить связь между этими величинами, без чего метод Льюиса был бы бесполезным.

В общем виде эту связь найти просто. Заметив, что $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = v$ (молярный объем), мы получаем, диференцируя (177) по p при постоянном T

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = RT\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = v$$

или

$$d \ln f = \frac{v}{RT}\, dp \tag{182}$$

На практике удобнее всего поступать следующим образом. Отклонения газов от идеального состояния можно представить разностью α между тем объемом RT/p, который вычисляется по уравнению идеальных газов из фактических p и T, и действительным объемом v

$$\alpha = \frac{RT}{p} - v \tag{183}$$

где α есть некоторая функция от p и T.

Подставляя v из (183) в (182) и интегрируя от 0 до p, получаем

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT}\int_0^p \alpha\, dp \tag{184}$$

так как согласно принятому нами условию $\ln f_0 = \ln p_c$ для $p=0$.

Интегрирование последнего члена справа, определяющего различие между летучестью и давлением, можно выполнить аналитически, если задано уравнение состояния газа (определяющее α), или графически, если дана опытная изотерма $v=\varphi(p)$.

С достаточным для большинства целей приближением (непригодным лишь при сильных отклонениях от идеального состояния) можно считать α не зависящим от давления. Тогда после простых преобразований* находим

$$f = p\,\frac{p}{p_{\text{ид.}}} \tag{185}$$

где $p_{\text{ид.}}$—то давление, которое вычислялось бы из законов идеальных газов по действительным T и v, т. е. $p_{\text{ид.}} = RT/v$. Удобно ввести *коэфициент активности*

$$\gamma = \frac{p}{p_{\text{ид.}}} \tag{186}$$

выражающий отклонение газов от идеального состояния. Тогда (185) принимает вид

$$f = \gamma p \tag{187}$$

Полезно заметить, что это выражение не зависит от тех или иных приближений, а представляет собой просто определение коэфициента активности, но значение последнего по (186) применимо лишь в той степени, в которой применимы приближения, лежащие в основе его вычисления.

В табл. 31 сопоставлены величины f и γ при разных p для кислорода при 0°С: по точной формуле (184) (γ_1), по приближенной формуле (185) (γ_2) и по излагаемому ниже методу расчета (γ_3).

---

* При $\alpha=\text{const}$ интегрирование дает $\ln\frac{f}{p} = -\alpha\frac{p}{RT}$; так как $f-p$ невелико сравнительно с p, то можно ограничиться первым членом разложения $\ln$ в ряд

$$\ln\frac{f}{p} = \ln\left(1+\frac{f-p}{p}\right) = \frac{f}{p} - 1$$

С другой стороны, согласно (183)

$$\frac{\alpha p}{RT} = 1 - \frac{pv}{RT} = 1 - \frac{p}{p_{\text{ид.}}}$$

откуда

$$\frac{f}{p} = \frac{p}{p_{\text{ид.}}}$$

Рассмотрев соотношение между f и p для однородного газа, перейдем к соотношению между парциальной летучестью f_i и парциальным давлением p_i в газовой смеси.

Таблица 31

Летучести кислорода при 0°C

p *am*	f_1	$\gamma_1 = f_1/p$	γ_2	γ_3
50	48,0	0,960	0,961	0,961
100	92,5	0,925	0,929	0,925
200	174	0,870	0,91	0,874
400	338	0,845	(1,05)	0,856
600	540	0,900	(1,29)	0,916

По аналогии с (187) Льюис принимает для парциальной летучести соотношение

$$f_i = \gamma_i p_i \tag{188}$$

где γ_i—коэфициент активности данного компонента в смеси и $p_i = N_i P$—его парциальное давление, равное молярной доле, умноженной на общее давление P смеси*.

Теперь константу равновесия K_f из (179) можно представить в виде

$$\ln K_f = \Delta \ln f_i = \Delta \ln p_i + \Delta \ln \gamma_i$$

или

$$K_f = K_p \cdot \frac{\gamma_{M_1}^{\nu_1'} \cdot \gamma_{M_2}^{\nu_2'} \ldots}{\gamma_{L_1}^{\nu_1} \cdot \gamma_{L_2}^{\nu_2} \ldots} \tag{189}$$

где K_p—обычная константа равновесия, выраженная через парциальные давления. Задача перехода от K_f к K_p свелась к нахождению коэфициентов активности γ_i.

---

* Это p_i не вполне отвечает фактически измеряемому давлению p_i^0, для которого закон Дальтона дает $\Sigma p_i^0 = P$ лишь в случае идеального газа (§ 94), так как при таком определении $\Sigma p_i = P$ и для неидеальных газовых смесей. Подробное обоснование (188), которое сводится к соотношению $f_i = N_i f_i^0$, где f_i^0 —летучесть, которую имел бы данный компонент в чистом виде при давлении P смеси, и N_i—его молярная доля, дано в книге Льюиса и Рендала, упомянутой на стр. 265. В ней можно найти детальное развитие метода Льюиса с многочисленными примерами.

Простой и достаточно точный (до 4%) способ вычисления величин γ заключается в том, что при одинаковых приведенном давлении $\pi = p/p_c$ и приведенной температуре $\tau = T/T_c$ (где p_c и T_c—критические p и T) величины γ для всех газов и паров приблизительно одинаковы* (§ 307). Табл. 32 дает в кратком извлечении** значения γ для разных π и τ.

Таблица 32

Коэфициенты активности γ

π \ τ	2	5	10	20	30
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
10	1,191	1,167	1,102	1,052	1,031
20	1,288	1,402	1,210	1,110	1,060
50		2,450	1,654	1,308	1,188
100				1,712	1,402

О дальнейших расчетах, связанных с равновесиями в газах при высоких давлениях, см. § 307.

---

* Исключение составляют H_2, He и Ne, для которых надо брать исправленные $\pi = \frac{p}{(p_c+8)}$ и $\tau = \frac{T}{(T_c+8)}$ (где p в *ат*).

** Графики и таблицы для $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$ более полно воспроизведены у Л. В. Корчагина, Краткий сборник примеров и задач по химической термодинамике, 1940; см. также Д. А. Чернобаев и А. Г. Животовский, Константы равновесия газовых реакций, 1939.

ГЛАВА XI

Химическое равновесие в газах

А. Общие соотношения

263. Константа равновесия. Рассмотрим реакцию

$$\nu_1 L_1 + \nu_2 L_2 + \ldots = \nu_1' M_1 + \nu_2' M_2 + \ldots \tag{190}$$

между идеальными газами. В § 243 было показано, что состояние равновесия достигается тогда, когда константа равновесия

$$K_c = \frac{[M_1]^{\nu_1'} \cdot [M_2]^{\nu_2'} \ldots}{[L_1]^{\nu_1} \cdot [L_2]^{\nu_2} \ldots} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{p_{M_1}^{\nu_1'} \cdot p_{M_2}^{\nu_2'} \ldots}{p_{L_1}^{\nu_1} \cdot p_{L_2}^{\nu_2} \ldots} \tag{191}$$

(где в скобках—концентрации, а p — парциальные давления) принимает определенную числовую величину, зависящую от реакции и температуры, но не от начальных концентраций или взятых количеств реагирующих газов. Обе константы равновесия связаны между собою зависимостью

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta\nu} \tag{192}$$

где $\Delta\nu = (\nu_1' + \nu_2' + \ldots) - (\nu_1 + \nu_2 + \ldots)$ есть приращение числа молей газа при реакции (так как $p_M = RT[M]$ и т. д.)*.

Константы равновесия остаются постоянными лишь для реакций между идеальными газами, как это следует из способа их вычисления. При высоких давлениях (концентрациях) величины K_p и K_c перестают быть независимыми от давления и объема, но их постоянство остается в силе, если заменить в K_c концентрации активностями или в K_p заменить давления летучестями (§ 261). К этому приходится прибегать лишь в случае высоких давлений или при очень точных расчетах.

Если реакция протекает в пределах одной лишь фазы (в газовой смеси, однородном растворе), то она называется *гомогенной*. Если же в ней принимает участие несколько фаз (например жидкие и твердые тела, реагирующие с газами), то она называется *гетерогенной*.

Если твердые тела или жидкие тела, участвующие в реакции с газами, не образуют фаз переменного состава (растворов друг

---

* $R = 0{,}08206$ *л-ат/град*, если p даны в атмосферах и концентрации даны в *моль/л*.

с другом или с газами), то в выражение для константы равновесия и в $\Delta\nu$ входят лишь газообразные компоненты реакции. Присутствие жидких или твердых тел влияет на числовую величину K_c или K_p, но не на ее алгебраическое выражение (§ 243).

264. Влияние температуры на константу равновесия. Это влияние определяется полученными в § 247 уравнениями изохоры и изобары реакции

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = -\frac{Q_v}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{d\ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2} \qquad (193)$$

где Q_v и Q_p—тепловые эффекты реакции при постоянном объеме и при постоянном давлении.

Из этих уравнений следует, что *нагревание сдвигает равновесие в сторону процесса, идущего эндотермически, а охлаждение сдвигает его в сторону процесса, идущего экзотермически,* или короче: *низкие температуры благоприятствуют экзотермическим реакциям, а высокие—эндотермическим.*

Действительно, в эндотермических реакциях $Q<0$ и $\frac{d\ln K}{dT} > 0$, т. е. константа равновесия увеличивается с ростом температур. Но увеличение константы равновесия означает увеличение ее числителя и уменьшение ее знаменателя, т. е. увеличение концентраций продуктов реакции и уменьшение концентраций исходных веществ, что связано с более далеко идущим течением реакции. Наоборот, $\frac{d\ln K}{dT} < 0$ в экзотермических реакциях, где $Q>0$. В этом случае константа равновесия уменьшается с ростом температуры, что отвечает обратному течению реакции.

Это правило составляет частный случай рассматриваемого в § 278 принципа подвижного равновесия.

В небольшом температурном интервале можно считать Q постоянным. Тогда интегрирование (193) в этом интервале дает

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

или, заменяя натуральные логарифмы десятичными (деление на 2,303) и подставляя $R = 1{,}987$ *кал/град*

$$\lg\frac{K_2}{K_1} = -\frac{Q\,(T_2 - T_1)}{4{,}575\,T_1 T_2} \qquad (194)$$

Это выражение может служить для довольно точного вычисления величины Q между T_1 и T_2 из опытных K_1 и K_2 или для вычисления K_2 из заданных K_1 и Q в рассматриваемом интервале, если разница между T_1 и T_2 не слишком велика.

Общий интеграл уравнения (193)

$$\ln K = -\int \frac{Q}{RT^2}\,dT + \text{const} \qquad (195)$$

может быть вычислен лишь в случае, если известна функциональная зависимость Q от температуры и величина константы интегрирования const. Эти вопросы рассматриваются в гл. XIII в связи с методами вычисления констант равновесия.

Рассмотрим два примера применения (194) к вычислению тепловых эффектов:

а) Для реакции $N_2+3H_2=2NH_3$ $K_p=7{,}3\cdot 10^6$ при $T=893$ и $K_p=2{,}16\cdot 10^6$ при $T=973$. Это дает

$$Q_p=4{,}575\cdot 893\cdot 973\cdot \frac{1}{973-893}\cdot \lg\frac{7{,}3}{2{,}16}=26\,280$$

(для $T=923$ по термохимическим данным 26 300 *кал*).

б) Для реакции $2SO_2+O_2=2SO_3$ точные измерения дали величины K_p, помещенные в табл. 33. В ней даны также Q_p, вычисленные для каждого интервала соседних температур. В среднем $Q_p=+44940$ *кал*, в то время как прямые калориметрические измерения для $T=298$ дают 47 000 *кал*.

265. Константа равновесия и состав равновесной смеси. Для решения практических задач имеет большое значение вычисление состава равновесной смеси или степени диссоциации распадающегося вещества, или, наконец, выхода продуктов реакции, если заданы константа равновесия и первоначальный состав смеси. Искомые соотношения зависят от характера задачи и типа реакции. Для пояснения методов расчета достаточно рассмотреть несколько частных примеров. Перед этим следует напомнить, что в идеальной газовой смеси по закону Дальтона (§ 94) парциальное давление p_i и процентное объемное содержание g_i какого-либо компонента связаны с числом его молей n_i и с общим давлением P соотношениями

Таблица 33

Тепловой эффект реакции

$2SO_2+O_2=2SO_3$

T	$\lg K_p$	Q_p
801	−2,993	
		+44 830
900	−1,632	
		+45 040
1000	−0,539	
		+45 400
1105	+0,404	
		+44 500
1170	+0,893	

$$p_i=\frac{n_i}{\Sigma n_i}P \quad \text{и} \quad g_i=\frac{n_i}{\Sigma n_i}\cdot 100=\frac{p_i}{P}\cdot 100 \qquad \text{(a)}$$

где Σn_i — общее число молей в смеси. Действительно, числа молей пропорциональны объемам, так что $n_i:\Sigma n_i=g_i:\Sigma g_i=g_i:100$, если положить $\Sigma g_i=100\%$.

Пусть реакция

$$2H_2+O_2=2H_2O$$

протекает при постоянном давлении P и постоянной температуре T, следовательно, при переменном объеме (например в сосуде,

закрытом поршнем с постоянной нагрузкой). Рассмотрим, например, диссоциацию водяного пара. Если его вначале был один моль, а диссоциировала доля α, то осталось в равновесной смеси $n_{H_2O} = 1 - \alpha$ молей и образовалось водорода $n_{H_2} = \alpha$ и кислорода $n_{O_2} = \alpha/2$ молей. Величина α называется степенью диссоциации. Согласно (а) после реакции:

$$p_{H_2O} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha/2}P \qquad p_{H_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha/2}P \quad \text{и} \quad p_{O_2} = \frac{\alpha/2}{1+\alpha/2}P$$

так как

$$\sum n = (1-\alpha) + \alpha + \frac{\alpha}{2} = 1 + \frac{\alpha}{2}$$

Далее

$$K_p = \frac{p^2_{H_2O}}{p^2_{H_2} \cdot p_{O_2}} = \frac{(1-\alpha)^2 \ (1+\alpha/2)}{\alpha^2 \ (\alpha/2) \ P} = \frac{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}{\alpha^3 P}$$

Если, как это часто делают, степень диссоциации α' выражена в процентах, а не в долях от единицы, то надо подставить $\alpha' = 100\alpha$

$$K_p = \frac{(100-\alpha')^2 (200+\alpha')}{(\alpha')^3 P} \tag{b}$$

Аналогичные соотношения между K_p и α для других типов реакций даны в табл. 34.

Рассмотрим более общую задачу. Пусть начальная смесь содержала $a\%$ H_2O, $b\%$ H_2 и $c\%$ O_2 (по объему). Так как, согласно (а), объемные проценты пропорциональны числам молей, то a, b и c соответствуют числам молей компонентов в 100 молях первоначальной смеси*. Пусть в результате реакции разложится y молей** H_2O, так что в равновесной смеси число молей станет $a-y$ для H_2O, $b+y$ для H_2 и $c+y/2$ для O_2. Тогда после реакции

$$\sum n = (a-y) + (b+y) + (c+y/2) = (a+b+c) + y/2 = 100 + y/2$$

и согласно (а)

$$p_{H_2O} = \frac{a-y}{100+y/2}P \qquad p_{H_2} = \frac{b+y}{100+y/2}P \qquad p_{O_2} = \frac{c+y/2}{100+y/2}P$$

---

* В присутствии постороннего разбавляющего газа сохраняются те же соотношения, но $a+b+c$ уже не равно 100%.

** Если $y < 0$, то это отвечает течению реакции в направлении образования H_2O; если $y > 0$, то реакция идет в сторону диссоциации H_2O.

а процентный состав

$$g_{H_2O} = \frac{a-y}{100+y/2} \cdot 100 \qquad g_{H_2} = \frac{b+y}{100+y/2} \cdot 100 \qquad g_{O_2} = \frac{c+y/2}{100+y/2} \cdot 100$$

где y находят из выражения для константы равновесия

$$K_p = \frac{p^2_{H_2O}}{p^2_{H_2} \cdot p_{O_2}} = \frac{(a-y)^2 (200+y)}{(b+y)^2 (2c+y) P} \qquad \text{(c)}$$

Соотношения между y и K_p для других типов реакций приведены в табл. 34.

Таблица 34

Константы равновесия K_p при $P = \text{const}$

Тип реакции	Пример	K_p
A = 2B	$N_2O_4 = 2NO_2$	$\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P = \frac{(B+2y)^2}{(A-y)(100+y)} \cdot P = \frac{(1-x)^2}{x} \cdot P$
A + B = 2AB	$H_2 + J_2 = 2HJ$	$\frac{4(1-\alpha)^2}{\alpha^2} = \frac{4(AB-y)^2}{(2A+y)(2B+y)} = \frac{4x^2}{(1-x)^2}$
A + B = C + D	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	$\frac{(C-y)(D-y)}{(A+y)(B+y)} = \frac{x^2}{(1-x)^2}$
2A + B = 2AB	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	$\frac{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}{\alpha^3 \cdot P} = \frac{(AB-y)^2 (200+y)}{(A+y)^2 (2B+y) \cdot P} = \frac{3^3 x^2}{2^2 (1-x)^3 \cdot P}$
3A + B = 2AB	$3H_2 + N_2 = 2NH_3$	$\frac{(1-\alpha)^2 (1+\alpha)^2}{\alpha^4 \cdot P^2} \cdot \frac{2^4}{3^3} = \frac{(AB-y)^2 (100+y)^2}{(2A+3y)^3 (2B+y)} \cdot \frac{2^4}{P^2} = \frac{4^4 x^2}{3^3 (1-x)^4 \cdot P^2}$

Примечание. α—степень диссоциации, y—уменьшение процентного содержания разлагающегося вещества в смеси, x—степень превращения в эквимолярной смеси. A, B, AB и т. д.—объемные проценты соответствующих компонентов в начальной смеси. Для получения α' или x' в процентах надо подставить $\alpha = \alpha'/100$ или $x = x'/100$.

Рассмотрим, наконец, выход H_2O из эквивалентной смеси $2H_2 + O_2$. После реакции один объем смеси содержит $1-x$ объема

непрореагировавших водорода и кислорода и x объемов водяного пара. Тогда:

$$\frac{p_{H_2}+p_{O_2}}{p_{H_2O}}=\frac{1-x}{x} \quad \text{и} \quad \frac{p_{H_2}}{p_{O_2}}=2$$

так как во все время реакции сохраняется эквивалентное соотношение 2:1 между водородом и кислородом. Решение обоих уравнений дает, ввиду того что $p_{H_2}+p_{O_2}+p_{H_2O}=P$:

$$p_{H_2}=\frac{2}{3}(1-x)P \qquad p_{O_2}=\frac{1}{3}(1-x)P \qquad p_{H_2O}=xP$$

откуда

$$K_p=\frac{3^3\cdot x^2}{2^2\cdot(1-x)^3\cdot P} \tag{d}$$

Из последнего выражения можно вычислить степень превращения x или процент превращения $100x$, обычно называемые выходом.

Соответствующие соотношения для других реакций даны также в табл. 34.

Б. Гомогенные газовые реакции

266. Гомогенные реакции без изменения числа молей. Простейший случай *гомогенных* газовых реакций (с участием одних лишь газов) это тот, при котором число молей газов до реакции и после нее остается одним и тем же, например $H_2+J_2=2HJ$, $CO+H_2O=$ $=CO_2+H_2$, $N_2+O_2=2NO$ и т. д.

Для таких реакций (и только для них) согласно (192)

$$K_p=K_c$$

так как $\Delta\nu=0$. В закрытом сосуде они протекают без изменения давления, а при постоянном давлении—без изменения объема, так как такие изменения были бы возможны лишь при изменении числа молей (если температура остается постоянной).

Для того чтобы найти влияние давления на состояние равновесия, рассмотрим пример реакции

$$H_2+J_2=2HJ$$

для которой

$$K_c=K_p=\frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]}=\frac{p_{HJ}^2}{p_{H_2}p_{J_2}}$$

Увеличение давления в n раз увеличит во столько же раз все парциальные давления, оставляя неизменной величину константы равновесия

$$\frac{(np_{HJ})^2}{(np_{H_2})(np_{J_2})}=\frac{p_{HJ}^2}{p_{H_2}\cdot p_{J_2}}=K_p=K_c$$

Соотношение парциальных давлений и концентраций попрежнему удовлетворяет константе равновесия и смесь остается в равновесном состоянии. То же будет и при изменении общего объема.

Итак, *изменение общего давления или объема не влияет на равновесие реакций, протекающих без изменения числа молей газов.*

Это заключение остается верным также и для тех гетерогенных реакций, при которых не изменяется число молей их газообразных компонентов, например $C+O_2=CO_2$ или $FeO+H_2=$ $=Fe+H_2O$.

Независимость равновесного состояния от давления подтверждается для рассмотренного примера HJ измерениями при 445°C. Степень диссоциации HJ остается постоянной в пределах точности опыта при изменении давления в 22,5 раза.

Давление, *ат* . . .	0,2	0,5	1,0	2,3	4,5
Диссоциация HJ, %	29	25	27	23	24

Боденштейн (1897) тщательно изучил эту реакцию при разных температурах, смешивая разные количества водорода (a) и паров иода (b) и затем анализируя равновесную смесь. Если выход HJ обозначить через x, то после реакции оставалось водорода $a-x/2$ и иода $b-x/2$ молей, а образовывалось иодистого водорода x молей, откуда

$$K_c = K_p = \frac{x^2}{\left(a-\frac{x}{2}\right)\left(b-\frac{x}{2}\right)} \tag{a}$$

что совпадет с выражением, приведенным в табл. 34, если положить $AB=0$ (отсутствие HJ в первоначальной смеси) и $y=-x$.

В табл. 35 даны a и b и выходы x в $см^3$ для 445°C (объемы пропорциональны числам молей как до реакции, так и после нее, так как $\Delta\nu=0$). Вычисленные x найдены из соотношения (а) с $K=50,4$.

Таблица 35

Выход HJ в реакции $H_2+J_2=2HJ$ при 445°C

Взято водорода a	Взято иода b	Получено HJ		Взято водорода a	Взято иода b	Получено HJ	
		$x_{набл.}$	$x_{выч.}$			$x_{набл.}$	$x_{выч.}$
2,94	8,10	5,64	5,66	14,44	8,12	14,93	14,82
5,30	7,94	9,49	9,52	27,53	8,02	15,54	15,40
9,27	8,07	13,47	13,34	33,10	7,89	15,40	15,12

Если исходить из чистого HJ и обозначить его степень диссоциации через α, то после реакции его останется $1-\alpha$, а образуется H_2 и J_2 по $\alpha/2$, откуда

$$K_c = K_p = \frac{4(1-\alpha)^2}{\alpha^2}$$

Решая относительно α, получаем*

$$\alpha = \frac{\sqrt{4K}-4}{K-4}$$

или $\alpha = 0{,}2198 = 21{,}98\%$ при $K = 50{,}4$.

Другим хорошо изученным примером реакций с постоянным числом молей может служить реакция водяного газа

$$H_2O + CO = H_2 + CO_2$$

протекающая в паровоздушном газогенераторе. Для нее, исходя из смесей $CO_2 + H_2$ разного состава (от 10 до 70% CO_2 и от 90 до 30% H_2), было найдено $K_p = K_c$ от 0,61 до 0,64 при 986°C. Вычисление величин K для разных температур сделано в § 308а (табл. 47).

Найдем состав равновесной смеси в генераторе при 986°C и $K=0{,}623$, если начальная смесь имела состав: $a=12\%$ CO_2, $b=1\%$ H_2, $c=10\%$ CO, $d=15\%$ H_2O, $e=62\%$ азота.

При равновесии имеем

$$K = \frac{(a+y)(b+y)}{(c-y)(d-y)}$$

где y—процент восстановившейся H_2O. Решение квадратного уравнения дает $y=2{,}75\%$, откуда состав равновесной смеси:

14,75% CO_2 3,75% H_2 7,25% CO 12,25% H_2O 62,00% N_2

Действительно

$$\frac{14{,}75 \cdot 3{,}75}{7{,}25 \cdot 12{,}25} = 0{,}623 = K$$

267. Гомогенные реакции с изменением числа молей. Примером таких реакций может служить диссоциация четырехокиси азота

$$N_2O_4 = 2NO_2$$

для которой

$$K_p = \frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}} \quad \text{и} \quad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Если исходить из чистого N_2O_4 и обозначить степень диссоциации его через α, то согласно табл. 34

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P \qquad \text{(a)}$$

* Второе решение со знаком минус перед корнем отбрасывается как лишенное физического смысла.

Величина K_c равна K_p/RT, так как $\Delta\nu = +1$. Из выражения для K_p видно, что увеличение давления должно уменьшать α, т. е. препятствовать диссоциации и благоприятствовать образованию N_2O_4 из NO_2, так как сама величина константы диссоциации K_p не изменяется с давлением.

В табл. 36 даны для 49,7°С степени диссоциации N_2O_4. Они действительно уменьшаются с увеличением давления. Положив $K_p = 1{,}269$, можно получить из (а) вычисленные α, которые хорошо сходятся с измеренными.

Таблица 36

Диссоциация N_2O_4 при 49,7°С

P *am*	$\alpha_{набл.}$	$\alpha_{выч.}$
0,0353	0,912	0,921
0,1234	0,779	0,784
0,2403	0,680	0,670
0,3440	0,620	0,605
0,6545	0,485	0,480

Для этой и других подобных ей реакций величины α и K_p можно просто найти из изменения плотности: если до реакции число молей в сосуде было равно единице, то после реакции их стало $(1-\alpha)+2\alpha = 1+\alpha$ и плотность увеличилась в отношении $(1+\alpha):1$.

Другим технически важным примером может служить реакция контактного получения серного ангидрида

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

для которой

$$K_p = \frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2} \cdot p_{O_2}} \quad \text{и} \quad K_c = K_p \cdot RT$$

так как $\Delta\nu = -1$. При 727°С величина K_p равна 3,46 и остается постоянной для смесей разнообразного состава (табл. 37).

Таблица 37

Состав равновесной смеси в реакции $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ при 727°С

p_{SO_2} *am*	p_{O_2} *am*	p_{SO_3} *am*	$K_p = \frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2} \cdot p_{O_2}}$
0,273	0,402	0,325	3,53
0,309	0,358	0,338	3,34
0,456	0,180	0,364	3,54
0,470	0,167	0,365	3,61
0,481	0,164	0,355	3,32
0,564	0,102	0,334	3,44
0,566	0,101	0,333	3,42
Среднее			3,46

Если исходить из чистого SO_3 и обозначить степень его диссоциации через α, то согласно табл. 34

$$K_p = \frac{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}{\alpha^3 P}$$

откуда следует, что, как и в предыдущем примере, степень диссоциации уменьшается с увеличением давления. В этом легко убедиться, рассмотрев два крайних случая очень малых α (высокие температуры) и близких к единице α (низкие температуры), для которых приближенно

$$K_p = \frac{2}{\alpha^3 P} \quad \text{и} \quad K_p = \frac{3(1-\alpha)^2}{P}$$

Для не менее важной и подробно изученной реакции синтеза аммиака

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

табл. 34 дает для выхода аммиака x из эквивалентной смеси $3H_2 : N_2$

$$K_p = \frac{4^4 \cdot x^2}{3^3 (1-x)^4 \cdot P^2}$$

Решение этого уравнения представляет некоторые вычислительные трудности; при малых величинах x можно ограничиться приближением:

$$K_p = \frac{4^4 x^2}{3^3 P^2}$$

откуда видно, что выход аммиака растет пропорционально давлению. В технике, в соответствии с этим, ведут эту реакцию при давлениях в сотни атмосфер.

Таблица 38

Процентное содержание аммиака (x) в смеси $3H_2 + N_2$

t°C	$P = 1$		$P = 30$		$P = 100$		$P = 300$		$P = 600$	
	$x_{выч.}$	$x_{набл.}$	$x_{выч.}$	$x_{набл.}$	$x_{выч.}$	$x_{набл.}$	$x_{выч.}$	$x_{набл.}$	$x_{выч.}$	$x_{набл.}$
400	0,51	0,44	12,0	10,7	27,3	25,1	45,8	47,0	57,1	65,2
450	0,26	0,23	6,9	5,8	17,9	16,4	35,3	35,6	46,1	53,8
500	0,15	0,13	4,2	3,6	11,8	10,3	25,3	26,2	36,5	42,1
600	0,059	0,05	1,7	1,4	5,2	4,5	13,4	13,8	21,6	23,1

В табл. 38 приведены выходы аммиака в процентах для разных давлений и температур. В согласии с § 264 выход падает с ростом

температуры, так как это реакция экзотермическая ($Q_p = 22{,}08$ *ккал*)*.

Обобщение предыдущих примеров приводит к правилу: *если реакция протекает с увеличением числа молей (например диссоциация), то увеличение давления ей препятствует, а уменьшение давления ей благоприятствует; если реакция протекает с уменьшением числа молей, то давление влияет в обратном направлении.*

Это заключение остается справедливым также и для гетерогенных реакций, где надо учитывать изменение числа молей лишь газообразных компонентов.

Из выражения для константы равновесия любой реакции непосредственно следует, что добавление к реагирующей смеси одного из компонентов сдвигает равновесие в сторону уменьшения его концентрации, а удаление одного из компонентов сдвигает равновесие в сторону его образования. Например, для синтеза аммиака.

$$K_p = \frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2} p_{N_2}}$$

Введение добавочного количества NH_3 увеличивает числитель, что нарушает равновесие, так как правая часть становится больше величины K_p. Для восстановления равенства нужно увеличение давлений веществ, находящихся в знаменателе, и уменьшение их для тех, которые находятся в числителе, что достигается реакцией $2NH_3 \rightarrow 3H_2 + N_2$. Наоборот, удаление NH_3 вызывает, как легко видеть, обратную реакцию $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$. Если удалять аммиак непрерывно, по мере его образования, то реакция будет итти до тех пор, пока не будет израсходован весь водород или весь азот.

Указанные правила, равно как и правила, выведенные в § 264, представляют собой частные случаи принципа подвижного равновесия (§ 278).

Присутствие посторонних, не реагирующих газов не сдвигает равновесия при $\Delta\nu = 0$. В остальных случаях прибавление их также не влияет, если объем остается тем же (так как по закону Дальтона парциальные давления реагирующих газов зависят лишь от их количеств и объема), но изменяет равновесие при постоянном давлении (так как при этом происходит разбавление и, следовательно, изменение парциальных давлений реагирующих газов). Это изменение легко может быть вычислено.

Эти правила остаются верными также и для гетерогенных реакций. Изменение количеств их твердых или жидких компонентов, очевидно, не влияет на равновесие, так как они не входят в выражение для константы равновесия.

* Вычисление K_p этой реакции для разных температур приведено в § 296 и 308а.

В. Гетерогенные реакции

268. Гетерогенные реакции без изменения числа молей газов. К ним принадлежат важнейшие металлургические реакции, экспериментально изученные рядом авторов*, например

$$FeO + CO = Fe + CO_2 \quad \text{и} \quad MnO + CO = Mn + CO_2$$

с

$$K_p = K_c = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{[CO_2]}{[CO]}$$

или

$$FeO + H_2 = Fe + H_2O \quad \text{и} \quad MnO + H_2 = Mn + H_2O$$

с

$$K_p = K_c = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = \frac{[H_2O]}{[H_2]}$$

В обоих случаях выражение для K при реакциях с FeO и с MnO одно и то же, но числовые величины K, конечно, различные.

Давление не влияет на эти реакции, так как $\Delta\nu = 0$; не влияет на них также и изменение относительных количеств обеих твердых фаз, однако лишь до тех пор, пока последние не образуют между собой твердого раствора переменного состава.

269. Гетерогенные реакции с изменением числа молей газов. Для реакции восстановления CO_2, протекающей в топках, газогенераторах и доменных печах (реакция Будуара)

$$C + CO_2 = 2CO$$

имеем

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]} \quad \text{и} \quad K_p = \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot P$$

где α—доля восстановившегося CO_2 (см. табл. 34). Эта реакция сопровождается поглощением 41,22 *ккал* на моль CO_2, и, согласно § 264, повышение температуры изменяет равновесие в сторону увеличения выхода CO. На рис. 93 даны концентрации CO и CO_2 в процентах в равновесной смеси для разных температур при 1 *ат* и двух других давлениях. Кривая имеет S-образную форму, характерную для всех реакций этого типа. Все смеси, изображаемые точками, не лежащими на этой кривой, неравновесны и в них будет итти реакция до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие. Например, при постоянной температуре смесь *a* с избыточным содержанием CO будет реагировать в направлении $2CO \rightarrow C + CO_2$, а смесь *b* с избыточным содержанием CO_2 будет реагиро-

* См. Г. Шенк, Физическая химия металлургических процессов, 1936.

вать в обратном направлении, как указано стрелками на рисунке. При изменении давления равновесие сдвигается. Увеличение давления благоприятствует разложению CO, т. е. смещает кривую вниз, так как $\Delta\nu = +1$ (§ 267).

270. Диссоциация твердых солей. При диссоциации твердых солей с образованием одного газообразного соединения, например

$$2HgO = 2Hg + O_2 \qquad CuSO_4 \cdot 5H_2O = CuSO_4 + 5H_2O$$

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

имеем

$$K_p = P = \text{const}$$

т. е. давление газообразного продукта диссоциации зависит лишь от температуры, как при испарении жидкости, с которым этот

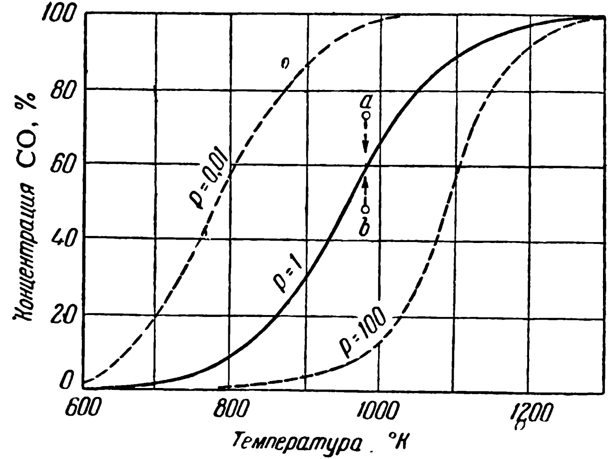


Рис. 93. Кривая равновесия реакции $C + CO_2 = 2CO$.

тип реакций имеет формальное сходство. В частности, можно здесь говорить о *кривой давления диссоциации*, имеющей ту же форму, что кривая давления пара (§ 142 и 279), и применять уравнение Клапейрона-Клаузиуса (§ 276). Температуре кипения соответствует та температура, при которой давление диссоциации достигает внешнего давления. При этой температуре газ находится в равновесии с твердыми фазами. Для быстрого расщепления карбонатов или гидратов и т. д. их нужно нагревать не ниже этой температуры диссоциации.

Для карбонатов при 1 *ат* были найдены следующие температуры диссоциации (°C):

$MgCO_3$	$AgCO_3$	$PbCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$
230	225	302	980	1155

Если твердая соль диссоциирует на два газообразных продукта, например

$$NH_4HS = NH_3 + H_2S \quad \text{или} \quad NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

то

$$K_p = p_1 p_2$$

Так как оба газа образуются в эквивалентных количествах, то $p_1 = p_2$; кроме того, общее давление $P = p_1 + p_2$, откуда $p_1 = p_2 = P/2$ и

$$K_p = \frac{P^2}{4}$$

Таким образом, и в этом случае каждой температуре соответствует определенное давление диссоциации. Для диссоциации гидросульфида аммония при 25°C измерения дают $P = 0{,}659$ *ат*, откуда $K_p = 0{,}1086$. Это значение K_p сохраняется и в том случае, если ввести в газовую смесь над гидросульфидом избыток NH_3 или H_2S, как показывает табл. 39. В этом случае попрежнему $K_p = p_{NH_3} \cdot p_{H_2S}$, но это произведение уже не равно $P^2/4$.

Прибавление одного из продуктов диссоциации подавляет ее, а удаление его способствует диссоциации. В тех же направлениях действует увеличение или уменьшение давления. Эти правила верны для всех реакций диссоциации.

Таблица 39

Диссоциация гидросульфида аммония при 25°C

p_{NH_3}, *ат*	0,274	0,186	0,550	0,596
p_{H_2S}, *ат*	0,387	0,605	0,192	0,188
$P = p_{NH_3} + p_{H_2S}$	0,661	0,791	0,742	0,784
$K_p = p_{NH_3} \cdot p_{H_2S}$	0,1060	0,1125	0,1056	0,1121
	Среднее $K_p = 0{,}1090$			

Особого рассмотрения заслуживает ступенчатая диссоциация, например:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O = CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O$$

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O = CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O$$

$$CuSO_4 \cdot H_2O = CuSO_4 + H_2O$$

Каждая из этих трех реакций имеет свою константу равновесия $K_p = P$ и над каждым гидратом имеется свое определенное для данной температуры давление диссоциации. Для 25°C оно равно (в *мм* рт. ст.)

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	$CuSO_4 \cdot H_2O$
7,8	4,7	0,8

При обезвоживании пентагидрата давление водяного пара остается постоянным и равным 7,8 *мм* до тех пор, пока весь пентагидрат не исчезнет, после чего оно скачком падает до 4,7 *мм*; затем, после исчезновения тригидрата, падает также скачком до 0,8 *мм* и, наконец, после исчезновения моногидрата — до нуля. Если гидрат плавится в своей кристаллизационной воде (например $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ выше 37°C), то давление пара непрерывно падает с увеличением концентрации раствора до тех пор, пока последний не станет насыщенным, т. е. не перестанет изменять свой состав.

271. Косвенное вычисление констант равновесия. Если в смеси протекают несколько реакций, то каждый компонент, находящийся в равновесии с участниками одной реакции, находится одновременно в равновесии и с участниками остальных реакций. Это правило непосредственно следует из второго начала термодинамики. Действительно, если предположить, что компонент A равновесен с компонентом B одной реакции, но не равновесен с компонентом C другой реакции, то A будет самопроизвольно реагировать с C и его количество изменится; но это отвечало бы самопроизвольному нарушению равновесия между A и B, что, как было выше показано, невозможно.

Рассмотрим для примера смесь

$$CO_2 + CO + H_2O + H_2 + O_2$$

В ней одновременно протекают реакции

$$\text{(I)} \quad CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2 \qquad \text{(II)} \quad H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$$

$$\text{(III)} \quad CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$

с константами равновесия

$$K_I = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \qquad K_{II} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \qquad K_{III} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$$

Общий компонент O_2 находится в равновесии одновременно по отношению к реакциям (I) и (II) и его парциальное давление удовлетворяет поэтому обеим константам равновесия. Исключая из этих выражений p_{O_2}, получаем

$$K_{III} = \frac{K_{II}}{K_I}$$

Действительно, при 986°C прямые измерения для реакций (I) и (II) дают

$$K_I = 7{,}33 \cdot 10^{-8} \quad \text{и} \quad K_{II} = 3{,}94 \cdot 10^{-8}$$

откуда $K_{III} = 3{,}94/7{,}33 = 0{,}54$; прямые измерения для реакции (III) (§ 266) дали 0,61—0,64.

Таким образом, *константа равновесия суммарной реакции равна произведению (или частному) констант равновесия слагаемых реакций.*

Этот важный вывод можно обосновать и иным путем. Для реакций (I) и (II)

$$\text{(I)}\quad CO+\frac{1}{2}O_2=CO_2+A_{I}\qquad (A_{I}=RT\ln K_{I})$$

$$\text{(II)}\quad H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O+A_{II}\qquad (A_{II}=RT\ln K_{II})$$

и для реакции (III)

$$\text{(III)}\quad CO_2+H_2=CO+H_2O+A_{III}\quad (A_{III}=RT\ln K_{III})$$

Вычитание (I) из (II) дает

$$CO_2+H_2=CO+H_2O+(A_{II}-A_{I})$$

Так как максимальная работа не зависит от пути (от промежуточных стадий), то

$$A_{III}=A_{II}-A_{I}\qquad \text{или}\qquad \ln K_{III}=\ln K_{II}-\ln K_{I}$$

Этот метод косвенного вычисления максимальных работ и констант равновесия аналогичен изложенному в § 215 методу косвенного расчета тепловых эффектов и часто применяется (см., например, § 308а).

ГЛАВА XII

Изменение агрегатного состояния

А. Термодинамика агрегатных переходов

272. Температура перехода. В этой главе рассматривается переход чистых веществ из одного агрегатного состояния в другое, не сопровождающийся химическими превращениями, например плавление или испарение (возгонка) твердого тела, кипение жидкости. Сюда можно отнести также переход твердого тела из одной аллотропной модификации в другую.

Эти процессы характеризуются тем, что для каждого давления имеется своя температура (точка перехода), при которой обе фазы находятся друг с другом в термодинамическом равновесии. Эта температура называется температурой плавления, кипения, аллотропного перехода и т. д.

Температура перехода чистых веществ (не растворов) зависит только от давления. На нее не влияют ни условия опыта, ни количества обеих фаз. Таким образом, для точки перехода $T = F(p)$, или, что то же самое, $p = f(T)$. Общее доказательство этого положения, основанное на втором начале термодинамики, будет дано в § 368 с помощью правила фаз. Здесь же можно ограничиться следующим простым его подтверждением.

Предположим, что жидкость при данной температуре могла бы находиться в равновесии со своим паром под двумя разными его давлениями p_1 и p_2. Пусть $p_1 > p_2$. Тогда можно было бы испарить жидкость при p_1, расширить пар до p_2 и сконденсировать его обратно в жидкость при p_2. Это дало бы некоторую работу расширения пара за счет теплоты окружающего пространства без каких-либо иных изменений. Процесс можно было бы повторить неограниченное число раз, т. е. можно было бы этим путем осуществить вечный двигатель второго рода, неограниченно превращающий теплоту окружающего пространства в работу, что запрещено вторым началом термодинамики. Аналогичным путем легко доказать, что две фазы находятся в равновесии тогда, когда равны давления пара над ними. Например, при внешнем давлении в 1 *ат* давление водяного пара над льдом равно его давлению над жидкой водой (4,58 *мм*) в точке плавления 0°. При любой более низкой температуре давление пара над льдом ниже, чем над водой.

273. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Общая форма зависимости температуры перехода от давления была найдена Клапейроном (1834) и позже более строго обоснована Клаузиусом (1850). Выведем ее на частном примере испарения жидкости.

Пусть при температуре кипения T под давлением p объемы одного моля жидкости и пара равны v_1 и v_2, а теплота испарения (скрытая теплота) равна λ. Работа A испарения при постоянном давлении сводится к изменению объема

$$A = p(v_2 - v_1) = p\,\Delta v$$

При другой температуре работа будет другой. Она изменится на величину

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dp}{dT}\Delta v$$

Диференцирование производится при постоянном объеме, так как $p = f(T)$ и не зависит от объема (§ 272)

Так как в точке кипения переход протекает обратимо, то к нему можно применить уравнение (119) второго начала, где теплота обратимого процесса q идентична теплоте испарения

$$\frac{dA}{dT} = \frac{\lambda}{T}$$

Сравнение обоих выражений дает *уравнение Клапейрона-Клаузиуса*

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta v} \qquad (196)$$

устанавливающее связь между давлением и температурой перехода.

Легко показать, что тот же результат получится для любого перехода из одной фазы в другую.

Обычно давление выражают в атмосферах, а объемы в *см*³. Тогда λ должна быть дана в *см*³*-ат*. Если, как обычно, λ дают в малых калориях, то

$$\frac{dp}{dT} = \frac{41{,}31\,\lambda}{T\Delta v} \qquad (196a)$$

так как 1 *кал* = 0,04131 *л-ат* = 41,31 *см*³*-ат*. Если λ отнесена к молю, то v—молярные объемы, если λ отнесена к 1 *г*, то v—удельные объемы (обратные плотностям).

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса можно в более общем виде вывести с помощью энтропии или термодинамических потенциалов. Например, согласно (с) § 258

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

Так как p зависит лишь от T, то частную производную можно заменить полной. Переходя в левой части от диференциалов к конечным разностям, получаем

$$\frac{\Delta S}{\Delta v}=\frac{dp}{dT}$$

Но, согласно (141), для обратимого процесса $\Delta S=q/T=\lambda/T$, откуда

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda}{T\Delta v}$$

274. Плавление твердого тела. Рассмотрим плавление льда, при котором поглощается теплота $\lambda=+79,7$ *кал/г* при 0°С. При этой температуре удельные объемы составляют: для воды $v_2=1,0001$ *см³/г* и для льда $v_1=1,0908$ *см³/г*; $\Delta v=-0,0907$ *см³/г*.

Около 0°С согласно (196а)

$$\frac{dp}{dT}=\frac{41,31\,\lambda}{T\Delta v}=\frac{41,31\cdot 79,7}{(273,15+0)\cdot(-0,0907)}=-132,9\ \textit{ат/град}$$

или

$$\frac{dT}{dp}=-\frac{1}{132,9}=-0,00753\ \textit{град/ат}$$

т. е. температура плавления льда падает на 0,00753° при увеличении давления на 1 *ат* (измерения дали —0,0076°). Ввиду малой сжимаемости жидкостей и твердых тел давление мало влияет на Δv и полученное $\frac{dp}{dT}$ остается справедливым также и при давлениях, значительно отличающихся от 1 *ат*, для которой были сделаны вычисления.

Малое влияние давления на температуру плавления объясняется малой величиной Δv, что характерно для всех переходов, при которых нет превращения в газ. Отрицательное Δv представляет интересную особенность воды и немногих других тел. Обычно Δv положительно и температура плавления растет с давлением.

Следует отметить, что $\frac{dp}{dT}$ здесь соответствует соотношению между внешним давлением и температурой плавления, а не зависимости давления пара над льдом от температуры. Для получения последнего надо было бы брать λ и Δv для перехода лед ⟶ пар, а не лед ⟶ вода.

275. Аллотропный переход. Для перехода $S_{\text{ромб.}}\longrightarrow S_{\text{мон.}}$ ромбической серы в моноклинную имеем при 95,4°С (точка перехода при 1 *ат*) поглощение теплоты $\lambda=+3,20$ *кал/г* и $\Delta v=v_{\text{мон.}}-v_{\text{ромб.}}=+0,0140$ *см³/г*,

$$\frac{dp}{dT}=\frac{41,31\cdot 3,20}{(273,15+95,4)\cdot 0,0140}=+25,6\ \textit{ат/град}$$

или

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{25,6} = +0,0390 \text{ град/ат}$$

Опыт дает $+0,038°$.

276. Испарение жидкости. Для кипения воды при 100°C $\lambda = +538,1$ *кал/г*, $v_2 = 1651$ *см*³/*г* (пар) и $v_1 = 1$ *см*³/*г* (вода).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{41,31 \cdot 538,1}{(273,15 + 100)(1651 - 1)} = +0,0361 \text{ ат/град}$$

или

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{0,0361} = +27,7 \text{ град/ат}$$

Опыт дает 0,0363 *ат/град* между 100 и 101°C.

В противоположность двум предыдущим примерам температура кипения очень сильно зависит от давления, и вычисленное $\frac{dp}{dT}$ годится лишь в непосредственной близости от той точки перехода (1 *ат*), для которой был сделан расчет. Зависит это от большой величины Δv.

Объем жидкости исчезающе мал по сравнению с объемом пара, что позволяет считать для испарения $\Delta v = v_2 - v_1 = v_2$. Если считать пар идеальным газом, то

$$\Delta v = v_2 = \frac{RT}{p}$$

и уравнение Клапейрона-Клаузиуса превращается в

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$$

или

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \tag{197}$$

Эта частная форма уравнения Клапейрона-Клаузиуса служит для вычисления кривых давления пара (§ 279).

Здесь не нужно переводных множителей для λ, если R выражено в *кал/град* ($R = 1,987$). Переходя к десятичным логарифмам делением на 2,303, получаем

$$\frac{d \lg p}{dT} = \frac{\lambda}{4,575 \cdot T^2} \tag{197a}$$

Здесь надо относить λ к молю, а не к грамму.

Этот вид уравнения Клапейрона-Клаузиуса формально совпадает с уравнением (193) изобары реакции, так как для процесса вода→пар «константа равновесия» $K_p=p$ и $Q_p=-\lambda$. Это дает в совпадении с (197)

$$\frac{d\ln p}{dT}=\frac{\lambda}{RT^2}$$

277. Понижение давления пара над раствором. При рассмотрении теории растворов будет доказано, что давление p насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже его давления p_0 над чистым растворителем и что следствием этого является понижение температуры замерзания ΔT_f и повышение температуры кипения ΔT_e растворителя. Относительное понижение давления пара $(p_0-p)/p_0$, называемое депрессией, связано с ΔT соотношением, которое можно получить из уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Заменив в последнем диференциалы конечными разностями (что законно ввиду малых величин Δp и ΔT), получаем

$$\frac{\Delta p}{\Delta T_e}=\frac{\lambda}{T_0\Delta v}$$

где $\Delta p=p_0-p$ и $\Delta T_e=T-T_0$ (p_0—давление пара над растворителем, кипящим при T_0, и p—давление пара над раствором, кипящим при T). Для Δv надо брать, очевидно, разность объемов пара и растворителя, причем, как и в § 276

$$\Delta v=v_2=\frac{RT_0}{p_0}$$

Это дает

$$\frac{p_0-p}{p_0}=\frac{\lambda}{RT_0^2}\Delta T_e \tag{198}$$

где λ—теплота испарения растворителя при температуре кипения T_0.

Это же соотношение справедливо для понижения ΔT_f температуры замерзания T_0 растворителя, если λ есть его теплота плавления.

Депрессия связана с концентрацией и с осмотическим давлением, что дает важные соотношения между этими величинами и ΔT, получившие разнообразные применения (§ 335—341).

Раствор 145,0 *г* тростникового сахара в 1000 *г* воды замерзает на 0,815° ниже, чем чистая вода. Для последней $T_0=273{,}15$ и $\lambda=1434$ *кал/моль*. Согласно (198)

$$\frac{p_0-p}{p_0}=\frac{1434\cdot 0{,}815}{1{,}987\cdot(273{,}15)^2}=0{,}00788$$

Так как при 0° С $p_0=4{,}58$ *мм*, то $\Delta p=0{,}0362$ *мм* (наблюденное: 0,035 *мм*).

Более точное соотношение получается, если не заменять в уравнении Клапейрона-Клаузиуса диференциалы конечными разностями

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda}{T_0}\frac{p}{RT_0} \quad \text{или} \quad \frac{dp}{p}=\frac{\lambda\, dT}{RT_0^2}$$

Последнее выражение после интегрирования дает

$$\ln\frac{p_0}{p}=\frac{\lambda(T-T_0)}{RT_0^2}=\frac{\lambda}{RT_0^2}\Delta T \qquad (199)$$

Это выражение практически совпадает с (198), так как при малых p_0-p правила приближенных вычислений дают:

$$\ln\frac{p_0}{p}=\ln\left(1+\frac{p_0-p}{p}\right)\approx\frac{p_0-p}{p}\approx\frac{p_0-p}{p_0}$$

278. Принцип подвижного равновесия. Пусть система находится при заданных условиях в термодинамическом равновесии. Если изменить эти условия, то равновесие нарушится и в системе произойдут изменения до тех пор, пока она не примет нового состояния равновесия, отвечающего новым условиям. Направление, в котором будет изменяться система, определяется в каждом случае соответствующими уравнениями, получаемыми из второго начала термодинамики, однако и без этого можно дать качественный закон изменений в системе, известный под названием *принципа подвижного равновесия* Ле-Шателье-Брауна:

Внешнее воздействие, нарушающее равновесие в равновесной системе, вызывает в ней изменения в направлении уменьшения этого воздействия.

Ле-Шателье (1884) нашел этот закон, обобщая разные частные закономерности, а Браун (1888) доказал его с помощью второго начала термодинамики. Справедливость его можно показать на примерах применения уже известных нам соотношений.

Из уравнения Клапейрона-Клаузиуса видно, что для положительных λ (например плавление или испарение) Δv и $\frac{dp}{dT}$ имеют одинаковый знак. Для воды при плавлении $\Delta v<0$ и $\frac{dp}{dT}<0$: повышение давления понижает температуру замерзания (§ 274). Это значит, что если при температуре плавления повысить давление, то процесс пойдет в сторону плавления льда, что сопровождается уменьшением объема, противодействующим действию увеличения давления. Для большинства других веществ при плавлении $\Delta v>0$ и $\frac{dp}{dT}>0$: повышение давления повышает температуру замерзания, что вызывает затвердевание; последнее здесь также сопровождается уменьшением объема.

В § 267 было показано, что если реакция сопровождается увеличением объема (например диссоциация), то увеличение давления ей препятствует, и наоборот. При увеличении давления реакция идет в обратную сторону, т. е. снова в направлении уменьшения объема. Для реакций, сопровождающихся уменьшением

объема (например $2H_2+O_2=2H_2O$), увеличение давления благоприятно: реакция идет дальше, что снова связано с уменьшением объема.

Если увеличить в равновесной смеси концентрацию одного из компонентов, то реакция пойдет в том направлении, в котором количество этого компонента уменьшается, как непосредственно следует из постоянства константы равновесия.

В § 264 было показано на основе уравнения изобары, что при эндотермических реакциях повышение температуры сдвигает равновесие в направлении поглощения теплоты, противодействующего нагреванию. Наоборот, при понижении температуры реакция идет в направлении выделения теплоты, противодействующего охлаждению. У экзотермических реакций повышение температуры также вызывает процесс в сторону поглощения теплоты, а понижение температуры заставляет его итти в сторону выделения теплоты.

Все эти разнообразные примеры достаточно поясняют сущность принципа подвижного равновесия. Он не дает ничего нового по сравнению с известными нам выводами из второго начала термодинамики, но очень полезен для быстрой качественной ориентировки в направлениях процессов при сдвиге равновесия. В технической литературе часто его излагают наряду с обоими началами термодинамики в качестве нового, дополняющего их закона природы. Это неверно.

Неверно и другое часто встречающееся утверждение, что при высоких температурах идут эндотермические реакции, а при низких температурах—экзотермические, или что при высоких давлениях идут реакции синтеза, а при низких—реакции диссоциации. Ошибка происходит от применения принципа подвижного равновесия к неравновесным состояниям. При 2000° сильно экзотермическая реакция соединения водорода и кислорода идет до образования почти 4% водяного пара, а сильно эндотермическое соединение азота и кислорода идет лишь до 0,7% NO. Принцип подвижного равновесия говорит лишь о том, что выход H_2O уменьшится, а выход NO увеличится при более высокой температуре, но обе реакции синтеза будут итти также при ней.

Б. Кривая давления пара

279. Общее уравнение. Давление насыщенного пара над чистой жидкостью или над чистым твердым телом (но не над жидким или твердым раствором) есть величина постоянная для каждой температуры. Зависимость его от температуры называется *кривой давления насыщенного пара*. Нахождение последней представляет собой важную для теории и практики задачу.

Точным ее решением служит интеграл выражения (197)

$$\ln P = \int \frac{\lambda}{RT^2} dT + \text{const} \quad (200)$$

где P—давление насыщенного пара при T и λ—теплота, поглощаемая при испарении (скрытая теплота испарения) при T, для которой, согласно (101), справедливо соотношение

$$\lambda = \lambda_0 + \int\limits_0^T \Delta C_p \, dT \quad (201)$$

где $\Delta C_p = C_{pп} - C_{pж}$—разность теплоемкостей пара и конденсата в функции от температуры. Постоянная интегрирования const, величина которой зависит не только от рода вещества, но и от единиц измерения для P, не может быть найдена с помощью одних лишь обоих начал термодинамики.

Вводя (201) в (200), подставляя $R = 1{,}987$ и деля на 2,303 для перехода от натуральных логарифмов к десятичным, находим окончательно

$$\lg P = -\frac{\lambda_0}{4{,}575\, T} + \int \frac{dT}{4{,}575\, T^2} \int\limits_0^T \Delta C_p \, dT + j \quad (202)$$

где $j = \text{const}/2{,}303$ называется *химической константой*.

Окончательный вид формулы $\lg P = f(T)$ зависит от того, какие формулы взяты для $C_p = f(T)$. В § 213 были даны точные квантовые формулы для теплоемкостей газов и твердых тел, применение которых не всегда возможно вследствие отсутствия достаточно полных экспериментальных данных. Для жидкостей таких теоретически обоснованных формул вовсе не существует и приходится довольствоваться эмпирическими степенными рядами или другими приближениями.

Величина химической константы j тесно связана с энтропией пара при абсолютном нуле (§ 292) и может быть вычислена статистическими методами (§ 322). Другой способ ее нахождения заключается в обратном расчете из (202) по заданным значениям давления насыщенного пара P для одной или лучше для нескольких температур. Если при этом интеграл в (202) может быть точно вычислен, то j соответствует *истинной химической константе* и совпадает с вычисленной из теоретических формул (284), (286) или (288). В противном случае j представляет собой эмпирическую постоянную, величина которой тем ближе к истинной j, чем ближе найденное расчетом приближенное значение интеграла к его истинной величине.

Формула (202) представляет точное решение задачи лишь в той мере, в которой можно считать насыщенный пар идеальным газом.

В противном случае надо исходить из первоначальной формы (196) уравнения Клапейрона-Клаузиуса и находить в нем P с помощью одного из уравнений состояния реальных газов*.

280. Приближенные формулы. Наиболее простое приближение получается, если считать λ постоянным (или, что равносильно, $\Delta C_p = 0$). Тогда (200) дает после перехода к десятичным логарифмам

$$\lg P = -\frac{\lambda}{4{,}575\,T} + \text{const} \tag{203}$$

Это приближение слишком грубо и годится лишь для очень приблизительной ориентировки; однако его можно с успехом использовать для довольно точного вычисления P_2 при одной температуре, если даны λ и P_1 при другой температуре, когда интервал $T_2 - T_1$ не превышает нескольких десятков градусов. Также довольно точно можно найти λ для $^1/_2(T_1+T_2)$, если даны P_1 и P_2. Для этих вычислений надо интегрировать (197) от T_1 до T_2 при постоянном λ, что дает

$$\lg\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\lambda}{4{,}575}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{\lambda\,(T_2 - T_1)}{4{,}575\cdot T_1 T_2} \tag{204}$$

Например, для воды $P_2 = 233{,}7$ *мм* и $P_1 = 31{,}82$ *мм* при $T_2 = 343{,}3$ и $T_1 = 303{,}2$, откуда

$$\lambda = \frac{4{,}575\cdot 303{,}2\cdot 343{,}3}{343{,}3 - 303{,}2}\cdot \lg\frac{233{,}7}{31{,}82} = 10\,283$$

(Измерения дают 10 250 *кал/моль* при $T = 323{,}2$).

Лучшим приближением будет допущение, что $\Delta C_p = \text{const}$. Тогда интеграл (202) принимает вид

$$\lg P = -\frac{\lambda_0}{4{,}575\,T} + \frac{\Delta C_p}{2}\lg T + \text{const} \tag{205}$$

где ввиду приближенного характера формулы R округлено до двух**.

Эта зависимость совпадает с известной старой формулой Ранкина

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B\lg T + C$$

в которой эмпирические постоянные A, B и C находят из трех опытных значений P для трех температур.

---

* В технической термодинамике обычно пользуются эмпирическими формулами или представляют опытные данные в виде таблиц или графиков.

** Вследствие допущений, сделанных при выводе этой формулы, величины λ_0, ΔC_p и $\text{const}=i$ в ней не отвечают истинным значениям этих величин, однако можно все же с достаточной точностью подставлять в нее, согласно (201), $\lambda_0 = \lambda - \Delta C_p T$ из величины λ, заданной при какой-нибудь T; после этого остаются неизвестными ΔC_p и const, для определения которых достаточно двух опытных P при двух T.

281. Приближенная формула Нернста. Следующая хорошая и часто применяемая приближенная формула была предложена Нернстом:

$$\lg P = -\frac{\lambda_0}{4{,}575\,T} + 1{,}75 \lg T - \frac{\Delta a_1}{2 \cdot 4{,}575} T + i \qquad (206)$$

Ее получают из (197), если положить

$$\lambda = \lambda_0 + 3{,}5\,T + \frac{1}{2}\Delta a_1 T^2 \qquad (207)$$

т. е.

$$\Delta C_p = 3{,}5 + \Delta a_1 T$$

Не останавливаясь на данном Нернстом сомнительном обосновании величины 3,5 для разности ΔC_p теплоемкостей пара и жидкости при $T=0$, следует отметить, что величина i не равна истинной химической константе j точной формулы (202), а должна быть (как и Δa_1) для каждого вещества подобрана из опытных данных. В отличие от j она называется *условной химической константой*; обычно она близка к трем, если давление выражено в атмосферах (§ 299).

Формула Нернста представляет собой лишь интерполяционную формулу, так как пользование ею требует экспериментальных данных о давлениях пара при 2—3 температурах.

Более точное вычисление давления пара с меньшим числом исходных данных может быть сделано с помощью стандартных таблиц, как указано ниже в § 309.

Применим приближенную формулу Нернста к воде. В качестве исходных можно взять следующие экспериментальные данные:

$$\lambda_{273,2} = 10\,710 \text{ кал/моль}$$

$$\lambda_{373,2} = 9712 \text{ кал/моль}$$

$$T_e = 373{,}15° \text{ при } p = 1 \text{ ат}$$

Тогда согласно (207)

$$10\,710 = \lambda_0 + 3{,}5 \cdot 273{,}15 + \frac{1}{2}\Delta a_1 (273{,}15)^2$$

$$9\,712 = \lambda_0 + 3{,}5 \cdot 373{,}15 + \frac{1}{2}\Delta a_1 (373{,}15)^2$$

откуда

$$\lambda_0 = 11\,310; \quad \frac{1}{2}\Delta a_1 = -0{,}02087$$

и

$$\lambda = 11\,310 + 3{,}5\,T - 0{,}02087\,T^2$$

Согласно (206)

$$\lg P = \frac{11\,310}{4{,}575\,T} + 1{,}75 \lg T - \frac{0{,}02087}{4{,}575}\,T + i$$

откуда, подставляя $\lg p = 0$ при $T = 373{,}15$, находим $i = +3{,}817$.

Таблица 40

Давление насыщенного пара и теплота испарения воды

t°C	T°K	P *мм*	$\lg P_{набл.}$ (в *ат*)	$\lg P_{выч.}$ (в *ат*)	$\lambda_{набл.}$	$\lambda_{выч.}$
0	273,15	4,579	—2,220	—2,212	10 710	10 710)
20	293,15	17,54	—1,637	—1,631	10 520	10 610
40	313,15	55,32	—1,138	—1,133	10 340	10 360
60	333,15	149,4	—0,707	—0,701	10 140	10 160
80	353,15	355,1	—0,330	—0,331	9930	9940
100	373,15	760,0	0	(0)	9712	(9712)
120	393,15	1489,2	+0,292	+0,27	9460	9460
140	413,15	2710,7	+0,552	+0,53	9210	9200
160	433,15	4636	+0,785	+0,71	8950	8930

Вычисленные λ и $\lg P$ сравнены с опытными в табл. 40. Лишь при больших давлениях расхождения для $\lg P$ существенны (отклонения от идеального газового состояния). В § 309 дан другой более простой способ решения той же задачи.

ГЛАВА XIII

Вычисление химических равновесий*

А. Теорема Нернста

282. Недостаточность обоих начал термодинамики. Все уравнения, связанные со вторым началом термодинамики, дают в своей первоначальной диференциальной форме лишь изменения термодинамических величин при процессах. Для того чтобы найти самые эти величины, уравнения должны быть интегрированы. При этом неизбежно появляется константа интегрирования, значение которой не может быть найдено с помощью лишь обоих начал термодинамики. Эта неопределенность связана с интегрированием по температуре.

Например, при интегрировании уравнения изобары или изохоры (193) появляется неопределенная const. Если интегрирование ведется от $T=0$ до T при неизменном давлении или объеме, то $\mathrm{const} = \ln K_0$ (при $T=0$) остается неопределенной ввиду неопределенности значения интеграла (195) при $T=0$. Такая же неопределенная константа интегрирования j входит во все формулы для зависимости давления насыщенного пара от температуры (§ 279). В выражении для энтропии эта неопределенность заключается в значении нулевой энтропии S_0 (§ 256). Она же переходит в выражения для обоих термодинамических потенциалов F и Φ в виде члена S_0T и в выражение для максимальной работы $A=-\Delta F$ в виде члена $\Delta S_0 \cdot T$. Другие пути вычисления A или константы равновесия из $A=RT\ln K$ не могут устранить эту неопределенность. Например A можно найти из уравнения Гиббса-Гельмгольца (122), но для этого его нужно интегрировать, что снова вводит ту же неопределенную постоянную интегрирования (см. ниже).

Указанная неопределенность не случайна. Она связана с тем общим положением, что применение одних лишь обоих начал термодинамики не дает однозначного решения задачи об абсолютных величинах термодинамических функций и о вычислении химических равновесий.

Выход из этой неопределенности можно искать в двух направлениях. Во-первых, можно находить значение неопределенной постоянной эмпирическим путем из опытной величины той или

* См. также А. И Бродский, Современные методы вычисления термодинамических функций, 1947.

иной термодинамической функции при какой-нибудь произвольной температуре. Например, можно измерить давление насыщенного пара P при некоторой температуре, отличной от абсолютного нуля. Если, кроме того, известно изменение теплоемкостей с температурой и значение теплоты испарения λ при некоторой T, то все коэфициенты в (202) могут быть найдены, и обратным расчетом можно найти константу интегрирования j. Аналогичным путем находят const в (195), подставляя опытное значение константы равновесия K для какой-нибудь температуры. Этот принципиально всегда возможный путь устранения неопределенности при интегрировании уравнений второго начала был единственным до открытия теоремы Нернста. Понятно, что он не представляет собой удовлетворительного решения задачи о вычислении термодинамических равновесий, так как его применимость и точность ограничены опытным материалом по равновесиям. В частности, вычисление константы равновесия такой реакции, которая опытно еще не была исследована и не представляет собой комбинацию других опытно исследованных реакций, этим путем невозможно.

Другой путь заключается в разыскании общего, дополнительного к обоим началам термодинамики пограничного (начального) условия, позволяющего находить значение неопределенной константы интегрирования, не прибегая к прямому опыту. Такое пограничное условие было найдено Нернстом в 1906 г. в виде его *тепловой теоремы*. Значение последней оказалось выходящим далеко за пределы первоначально поставленной задачи. Это один из важных и общих законов, тесно связанный с квантовыми представлениями. Некоторые авторы называют теорему Нернста третьим началом термодинамики.

283. Формулировка теоремы Нернста. Вернемся к общему уравнению Гиббса-Гельмгольца

$$A - Q = T\frac{dA}{dT} \tag{208}$$

и рассмотрим задачу вычисления из него максимальной работы реакции A. Для интегрирования этого уравнения надо подставить новую переменную A/T, после чего оно обращается в тождественное с ним уравнение*

$$-d\left(\frac{A}{T}\right) = \frac{Q}{T^2}\,dT \tag{208a}$$

* Умножение (208) на $\frac{dT}{T^2}$ дает $\frac{A\,dT - T\,dA - Q\,dT}{T^2} = 0$ или $-d\left(\frac{A}{T}\right) - \frac{Q}{T^2}dT = 0$, так как $\frac{A\,dT - T\,dA}{T^2} = -d\left(\frac{A}{T}\right)$.

интегрирование которого по температуре дает

$$\frac{A}{T} = -\int \frac{Q}{T^2} dT + \text{const}$$

или в более удобной форме

$$A = -T \int \frac{Q}{T^2} dT + \text{const} \cdot T \qquad (209)$$

Интегрирование ведется при $p = \text{const}$ или $v = \text{const}$, смотря по тому, было ли применено (208) для первого случая или для второго.

Для выполнения интегрирования нужно знать $Q = f(T)$, для чего служит формула (101) Кирхгофа

$$Q = Q_0 - \int_0^T \Delta C \, dT \qquad (210)$$

Вычисление Q для разных T можно довести этим путем до конца, если известны тепловой эффект Q_1 при какой-нибудь произвольной T_1 и температурный ход теплоемкостей. Иначе обстоит дело с вычислением A. Выражение (209) дает $A = f(T)$ неоднозначно, так как в него входит неопределенная const, значение которой ничем не ограничено с точки зрения обоих начал термодинамики и может быть поэтому каким угодно. Вместо одной определенной A-кривой получается семейство бесконечного числа таких кривых, соответствующих разным значениям const.

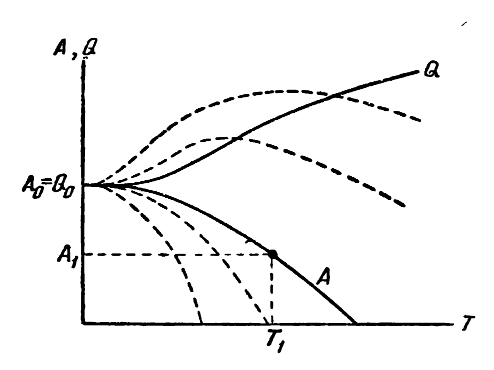


Рис. 94. Кривые A (T) и Q (T).

На рис. 94 изображена Q-кривая и пунктиром несколько из A-кривых семейства. На самом деле лишь одна единственная из них отвечает действительности (сплошная кривая на рисунке), но оба начала термодинамики недостаточны для того, чтобы ее определить. Для выбора правильной A-кривой достаточно найти одно значение A_1 при какой-либо T_1, отличной от нуля. Это тот эмпирический путь, который был упомянут выше.

Теорема Нернста позволяет сделать выбор правильной A-кривой (так же, как и правильного значения const) более общим способом. Нернст обратил внимание на то, что принцип максимальной работы ($A = Q$, § 220) справедлив не только при $T = 0$, как это можно было ожидать из второго начала термодинамики, но и при более высоких температурах, если система состоит из чистых

совершенно однородных твердых кристаллических тел, не образующих между собой растворов. Такие системы мы будем называть *конденсированными**.

Обобщение этого наблюдения, уже отмеченного в § 220, привело Нернста к следующей теореме: *в конденсированных системах Q-кривая и A-кривая сливаются около абсолютного нуля температуры.* Эта теорема позволяет выбрать истинную A-кривую, так как из всего их семейства лишь одна удовлетворяет теореме при заданной Q-кривой.

Для дальнейшего применения теоремы Нернста надо ее выразить в аналитической форме. Слияние двух кривых около некоторой точки определяется слиянием их касательных, т. е. равенством пределов их производных около этой точки. Поэтому теорему Нернста можно выразить следующим соотношением

$$\left[\frac{dQ}{dT}\right]_{T\to 0}=\left[\frac{dA}{dT}\right]_{T\to 0} \tag{211}$$

справедливым для конденсированных систем.

Для того чтобы найти значение общего предела производных обеих кривых, вернемся к уравнению Гиббса-Гельмгольца, которое перепишем в виде

$$\frac{dA}{dT}=\frac{A-Q}{T}$$

При $T_0=0$ это выражение обращается в неопределенность, так как $A_0=Q_0$ и $\frac{A_0-Q_0}{T_0}=\frac{0}{0}$. Для ее раскрытия надо, как обычно, найти предел отношения производных от числителя и знаменателя

$$\left[\frac{dA}{dT}\right]_{T\to 0}=\frac{\left[\frac{dA}{dT}\right]_{T\to 0}-\left[\frac{dQ}{dT}\right]_{T\to 0}}{\left[\frac{dT}{dT}\right]_{T\to 0}}$$

Знаменатель этого выражения равен единице, а числитель, согласно (211), обращается в нуль. Поэтому

$$\left[\frac{dA}{dT}\right]_{T\to 0}=0 \tag{212}$$

и согласно тому же (211)

$$\left[\frac{dQ}{dT}\right]_{T\to 0}=0 \tag{213}$$

---

* Более точно конденсированное тело, подчиняющееся теореме Нернста, следует определить как совершенный кристалл, во всем объеме которого сохраняется строго одинаковое расположение структурных элементов (см. также § 322).

Итак, общая асимптота Q- и A-кривых параллельна температурной оси (на рис. 94 она горизонтальна), что и определяет выбор правильной A-кривой.

В дальнейшем теорема Нернста была обоснована более строгим образом, независимо от принципа максимальной работы. Было также показано, что жидкости в противоположность первоначальным предположениям не следует причислять к тем конденсированным телам, к которым теорема Нернста точно применима.

284. Основные следствия из теоремы Нернста. а) Производная $\frac{dQ}{dT}$ равна алгебраической сумме $-\Delta C$ теплоемкостей компонентов системы (§ 198). Поэтому условие (213) равносильно следующему:

$$\Delta C_0 = 0 \tag{214}$$

где C_0—теплоемкость при $T=0$. Это означает, что при абсолютном нуле для конденсированных систем строго соблюдается закон Коппа-Неймана об аддитивности теплоемкостей (§ 204).

Нернст пошел дальше и предположил, что не только алгебраическая сумма всех C_0 равна нулю, но для каждого в отдельности конденсированного тела

$$C_0 = 0 \tag{215}$$

В § 205 и 207 было показано, что этот вывод находится в согласии с опытом и что он следует из квантовой теории. Это указывает на связь теоремы Нернста с квантовой теорией. Можно и непосредственно получить теорему Нернста из квантовой статистики*

б) Так как согласно (143) $\frac{dA}{dT} = \Delta S$ есть приращение энтропии при процессе, то (212) дает

$$\Delta S_0 = 0 \tag{216}$$

где ΔS_0—энтропия при $T=0$ и конечном давлении (или объеме). Это условие показывает, что при всех процессах (в том числе и при химических превращениях) с конденсированными телами при абсолютном нуле температуры энтропия не изменяется. Это равносильно тому, что энтропии всех конденсированных тел при $T=0$ одинаковы.

в) Для того чтобы найти величину const в интеграле (209) уравнения Гиббса-Гельмгольца, можно поступить следующим

* См., например, К. Шефер, Теория теплоты, ч. II, 1933; М. Планк, Теория теплоты, 1935.

образом. Вставим (210) в (208а) и произведем интегрирование от 0 до T

$$\frac{A}{T}-\frac{A_0}{T_0}=\frac{Q_0}{T}-\frac{Q_0}{T_0}+\int\frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T \Delta C\,dT$$

или

$$A=Q_0+T\int\frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T \Delta C\,dT+\frac{A_0-Q_0}{T_0}T$$

Это выражение идентично с (209), если положить $\text{const}=\frac{A_0-Q_0}{T_0}$.

Но, согласно (208), $\frac{A_0-Q_0}{T_0}=\left[\frac{dA}{dT}\right]_{T\to 0}$ и поэтому в соответствии с (212)

$$\text{const}=0 \tag{217}$$

что устраняет неопределенность в интеграле уравнения Гиббса-Гельмгольца и позволяет получить истинные значения $A=f(T)$ для конденсированных систем.

285. Расширенная формулировка. Важное расширение теоремы Нернста, выдержавшее теоретическую и опытную проверку, было предложено П л а н к о м (1912). В то время как по первоначальной теореме Нернста $\Delta S_0=0$, Планк предположил, что и для каждого конденсированного тела в отдельности

$$S_0=0 \tag{218}$$

т. е. *энтропия любого конденсированного тела равна нулю при абсолютном нуле температуры.*

Переход от (216) к (218) соответствует переходу от (214) к (215).

Формулировка Планка позволяет вычислять абсолютные значения энтропии и термодинамических потенциалов, что открыло путь к широкому применению стандартных таблиц для вычисления химических равновесий (§ 305).

Найдем энтропию конденсированного тела в функции от температуры. Согласно § 258

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp=\frac{C_p}{T}\,dT+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

Если изменяется только температура, то $dp=0$ и интегрирование дает

$$S=S_0+\int\limits_0^T\frac{C_p}{T}\,dT$$

где S_0—*нулевая энтропия* при $T=0$ и постоянном p (одинаковом для $T=0$ и T).

Согласно (218) $S_0 = 0$, откуда

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \qquad (219)$$

т. е. абсолютное значение энтропии конденсированного тела можно однозначно вычислить, если известна $C_p = f(T)$.

Из расширенной трактовки теоремы Нернста, предложенной Планком, можно получить ряд дальнейших следствий.

а) Так как S есть конечная величина, то C_p стремится к нулю при $T \to 0$, иначе интеграл (219) был бы при этой температуре расходящимся. Этот же вывод справедлив и для C_v, так как для $v = \text{const}$ выражение (219) остается справедливым с заменой C_p на C_v.

Этот результат совпадает с предположением (215) Нернста, идущим, как указывалось, дальше первоначального содержания его теоремы.

б) Абсолютный нуль температуры недостижим. Нернст это положение считал эквивалентным своей теореме в ее первоначальной форме, что не вполне точно. Чем ниже температура, тем меньше теплоемкость и тем меньшие количества теплоты могут быть отобраны от тела путем какого-нибудь конечного процесса.

в) Из соотношений § 258 и из (215) и (218) следует, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 0$$

при $T = 0$ для конденсированных тел. Можно также доказать, что температурные коэфициенты ряда других величин (термического расширения, электропроводности, магнитной проницаемости и др.) стремятся к нулю при $T = 0$ для конденсированных тел.

г) В выражениях для термодинамических потенциалов

$$F = U - TS \quad \text{и} \quad \Phi = H - TS$$

конденсированных тел устраняется неопределенность, связанная с членом $S_0 T$, который равен нулю. Остается термодинамически неопределимая постоянная U_0 или H_0, входящая в виде слагаемого в выражения для U и H. Поэтому вычисляют не величины F и Φ, но $F - U_0$ и $\Phi - H_0$. Для термодинамического процесса это вводит $\Delta U_0 = -Q_0 = \Delta H_0$ в выражения для ΔF и $\Delta\Phi$, т. е. доступную для вычислений величину теплового эффекта при $T = 0$.

286. Равновесие в конденсированных системах. Обычная для конденсированных систем задача заключается в нахождении равновесной температуры $T_{\text{равн.}}$, например температуры перехода*. Для этого надо решить относительно температуры уравнение $A = 0$, так как согласно второму началу термодинамики при равновесии максимальная работа процесса A обращается в нуль.

Таким образом, задача сводится к нахождению $A = f(T)$ и той температуры, которая обращает это выражение в нуль.

* Делались неудачные попытки применения теоремы Нернста для вычисления температуры плавления, но, как указывалось выше, непосредственное применение этой теоремы к жидкостям необосновано.

Вводя (210) в (209) и вынося постоянную Q_0 за знак интеграла, получаем

$$A = Q_0 + T\int \frac{dT}{T^2}\int_0^T \Delta C_p\,dT \tag{220}$$

как как согласно теореме Нернста const = 0 для конденсированных систем. Сама величина Q_0 вычисляется из формулы Кирхгофа

$$Q_p = Q_0 - \int_0^T \Delta C_p\,dT$$

Итак, для вычисления надо знать Q_p для какой-нибудь T (например для 25°C из стандартных данных) и зависимость теплоемкостей от температуры. Точность результата зависит от точности этих данных. Ниже будут указаны точные и приближенные методы, в частности, способы применения таблиц стандартных данных (§ 294—295 и § 300—309).

Если Q_p дано для температуры перехода $T_{\text{равн.}}$, то вычисление упрощается. Исключение Q_0 из обоих написанных выше соотношений дает в этом случае

$$A = Q_p + T\int \frac{dT}{T^2}\int_0^T \Delta C_p\,dT + \int_0^T \Delta C_p\,dT$$

или

$$A = Q_p + T\int \frac{\Delta C_p}{T}\,dT$$

В тождественности обоих выражений легко убедиться путем обратного дифференцирования. Для равновесного состояния $A = 0$ и $T = T_{\text{равн.}}$, откуда

$$Q_p = -T'_{\text{равн.}}\int_0^{T_{\text{равн.}}} \frac{\Delta C_p}{T}\,dT \tag{221}$$

Дальнейшее упрощение заключается в том, что, согласно (214), из выражения для ΔC_p конденсированных систем выпадают все члены, не зависящие от температуры.

Б. Применение к газовым равновесиям

287. Цикл Нернста. Теорема Нернста неприменима непосредственно к газам, для которых она не дает значений нулевой энтропии. Поэтому она для них не может дать числового значения const в (209).

Однако косвенным путем теорема Нернста может дать важные заключения о величине const газовых реакций; это откры-

вает путь к вычислению констант равновесия таких реакций для любых температур. Прием, предложенный Нернстом, заключается в том, что вычисление максимальной работы A реакции между газами производится косвенным путем, вводя в него переход через конденсированное состояние.

Рассмотрим простейшую реакцию типа

$$M = N$$

между газами с произвольными парциальными давлениями p_M и p_N при температуре T. Максимальная работа и тепловой эффект этой реакции равны A и Q_p. При этом предполагается, что реакция происходит при постоянном давлении. Не представляет никакого труда применить излагаемые ниже рассуждения также к реакциям, идущим при постоянном объеме.

Вместо того чтобы непосредственно вести реакцию между газами, можно сначала обратимо конденсировать газ M при постоянной T и заданном парциальном давлении p_M до твердого состояния, что потребует работу a_M и выделит теплоту испарения λ_M; затем превратить твердое M в твердое N (максимальная работа и теплота: A_k и Q_k) и, наконец, испарить обратимо при T твердое N до его заданного парциального давлении p_N, что даст работу a_N и поглотит теплоту λ_N.

Согласно первому началу термодинамики теплота реакции не зависит от пути ее, а согласно второму началу от пути реакции не зависит максимальная работа (если процесс изотермический). Поэтому

$$Q_p = +\lambda_M + Q_k - \lambda_N = Q_k - \Delta\lambda$$
$$A = -a_M + A_k + a_N = A_k + \Delta a$$

Найдем максимальные работы испарения a_M и a_N. При испарении одного моля под постоянным давлением насыщенного пара P совершается работа RT образования одного моля газа при $P = \text{const}$. Дальнейшее расширение от P до p дает работу $RT \ln \frac{P}{p}$; поэтому

$$a_M = RT + RT \ln \frac{P_M}{p_M} \quad \text{и} \quad a_N = RT + RT \ln \frac{P_N}{p_N}$$

откуда

$$A = A_k - RT \ln \frac{P_M}{p_M} + RT \ln \frac{P_N}{p_N} = A_k + RT \left(\ln \frac{P_N}{P_M} - \ln \frac{p_N}{p_M} \right)$$

Но согласно (127)

$$A = RT \left(\ln K_p - \ln \frac{p_N}{p_M} \right)$$

где K_p—константа равновесия реакции $M = N$. Исключение A из обоих последних выражений дает

$$\ln K_p = \frac{A_k}{RT} + \ln \frac{P_N}{P_M}$$

Это выражение легко обобщить для любых реакций между газами

$$\ln K_p = \frac{A_k}{RT} + \Delta \ln P \tag{222}$$

где $\Delta \ln P$ есть разность сумм логарифмов давлений насыщенного пара продуктов и исходных веществ при температуре T. Эту зависимость можно применять непосредственно для вычисления K_p, так как A_k можно найти обычными путями для конденсированных тел (§ 286), а $\ln P$—из кривой давления пара (§ 279). Однако, как сейчас будет показано, можно обойтись без знания необходимых для такого вычисления теплот испарения λ и теплового эффекта реакции в конденсированном состоянии Q_k; это сильно упрощает расчет.

288. Константа интегрирования. Интегрирование (136) дает

$$\ln K_p = -\int \frac{Q_p}{RT^2} dT + \text{const}' \tag{223}$$

где const′—пока еще неизвестная постоянная интегрирования для реакции между газами. Задача заключается в ее нахождении.

Согласно (209)

$$A_k = -T \int \frac{Q_k}{T^2} dT \tag{224}$$

так как для реакции между твердыми веществами согласно теореме Нернста const = 0. Для давления насыщенного пара (200) дает

$$\ln P = \int \frac{\lambda}{RT^2} dT + j' \tag{225}$$

Вводя (224) и (225) в (222), получаем

$$\ln K_p = \int \frac{\Delta\lambda - Q_k}{RT^2} dT + \Delta j'$$

Но, как было показано в предыдущем параграфе, $\Delta\lambda - Q_k = -Q_p$ (тепловой эффект реакции между газами) и поэтому

$$\ln K_p = -\int \frac{Q_p}{RT^2} dT + \Delta j' \tag{226}$$

Сравнение последнего выражения с (223) дает следующий важный результат:

$$\mathrm{const}' = \Delta j'$$

т. е. *постоянная интегрирования для реакции между газами равна разности химических констант* (констант интегрирования в формуле для давления пара) *реагирующих газов.*

Эти химические константы j', очевидно, не зависят от того, в какой реакции участвует данный газ, и могут быть раз навсегда для него заданы. Без теоремы Нернста приходилось бы находить const для каждой реакции отдельно*. Вместо этого достаточно иметь таблицу величин j' для разных газов.

Обычно при вычислениях пользуются десятичными логарифмами. Тогда надо делить const' и j' на 2,303. Если $j = j'/2{,}303$ и $\mathrm{const} = \mathrm{const}'/2{,}303$, то сохраняется основное соотношение

$$\mathrm{const} = \Delta j \tag{227}$$

289. Общее решение. Заменив $\ln K_p$ на $\lg K_p$, получаем вместо (226)

$$\lg K_p = -\int \frac{Q_p}{4{,}575\,T^2}\,dT + \Delta j \tag{228}$$

(так как $R \ln\ldots = 4{,}575 \cdot \lg\ldots$). Это—точное и общее выражение для вычисления константы равновесия в функции от температуры. Для решения задачи должна быть задана

$$Q_p = Q_0 - \int_0^T \Delta C_p\,dT \tag{229}$$

и должны быть известны химические константы j всех реагирующих газов.

Вводя (229) в (228) и интегрируя, получаем

$$\lg K_p = \frac{Q_0}{4{,}575\,T} + \int \frac{dT}{4{,}575\,T^2} \int_0^T \Delta C_p\,dT + \Delta j \tag{230}$$

Точность решения зависит от точности вычисления интеграла и достоверности величин Q_0 и всех j. Ниже будут рассмотрены применяемые на практике точные и приближенные методы вычисления.

Выражению (230) можно придать более удобную для вычислений форму. Для этого расчленим каждую теплоемкость на слагаемое C_0, не зависящее от температуры (C_p около $T = 0$), и на

* Для каждой реакции входила бы своя индивидуальная постоянная интегрирования в (209).

температурную функцию C_T, т. е. $\Delta C_p = \Delta C_0 + \Delta C_T$; затем выделим из интеграла постоянную ΔC_0

$$\lg K_p = \frac{Q_0}{4{,}575\,T} + \frac{\Delta C_0}{1{,}987}\lg T + \int \frac{dT}{4{,}575\,T^2}\int_0^T \Delta C_T\,dT + \Delta j \qquad (231)$$

Это выражение тождественно с (230).

Для перехода к K_c можно воспользоваться соотношением (129) или же непосредственно вычислять $\lg K_c$, подставляя (227) и (101) в интеграл от (135). В результате получаются те же зависимости, что для $\lg K_p$, однако с заменой Q_p, ΔC_p и j на Q_v, ΔC_v и $j - \ln R$.

290. Примеры. Для точных расчетов нельзя применять степенные ряды для теплоемкостей, пригодность которых ограничивается высокими температурами (обычно не ниже 0°С), и нужно пользоваться квантовыми формулами (§ 213)*

$$C_p = C_0 + \Sigma C_E\,(\Theta/T)$$

где C_0 — сумма поступательной и вращательной теплоемкостей с прибавлением R для перехода от C_v к C_p, а $\Sigma C_E\,(\Theta/T)$ — сумма функций Эйнштейна для всех колебательных степеней свободы рассматриваемого газа. Как уже указывалось, за исключением крайне низких температур можно для C_0 брать классический предел $R/2$ на каждую степень свободы, т. е. считать C_0 не зависящим от T. Тогда C_0 совпадает с величиной C_0 из (231), а $\Sigma C_E\,(\Theta/T)$ совпадает с той, которая выше была обозначена через C_T (температурно-зависимое слагаемое теплоемкости).

Кроме сокращений

$$C_E\,(\Theta/T) \quad \text{и} \quad U_E\,(\Theta/T) = \int_0^T C_E\,(\Theta/T)\,dT$$

упоминаемых в § 207, введем еще сокращение

$$F_E\,(\Theta/T) = -T\int \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_E\,(\Theta/T)\,dT = RT\,\ln\left(1 - e^{-\Theta/T}\right)$$

С этими сокращениями (229) и (231) превращаются в

$$Q_0 = Q_p + \Delta C_0 T + \Delta\,(\Sigma U_E) \qquad (a)$$

$$\lg K_p = \frac{Q_0}{4{,}575\,T} + \frac{\Delta C_0}{1{,}987}\lg T - \frac{\Delta\,(\Sigma F_E)}{4{,}575\,T} + \Delta j \qquad (b)$$

Для вычислений функций Эйнштейна C_E, U_E и F_E по заданным характеристическим температурам Θ служит таблица, приведенная в сокращенном виде на стр. 480. Химические константы j вычисляются из формул, приводимых ниже в § 322; величины j для некоторых газов и Δj для некоторых реакций даны в готовом виде в табл. 41 и 42.

---

* Они в рассмотренном в § 213 виде также не строго точны из-за упрощений, лежащих в их основе, а именно допущения, что все вращательные уровни полностью возбуждены, что совершенно не возбуждены электронные уровни, что колебания гармонические и т. д.

Таблица 41

Химические константы некоторых газов

Газ	$j_{эксп.}$	$j_{выч.}$	$I \cdot 10^{40}$	g_0	σ	Газ	$j_{эксп.}$	$j_{выч.}$	$I \cdot 10^{40}$	g_0	σ
He	−0,62	−0,68	—	1	1	HCl	−0,40	−0,420	2,64	1	1
Ne	+0,40	+0,37	—	1	1	HBr	+0,24	+0,20	3,3	1	1
Hg	+1,83	+1,86	—	1	1	HJ	+0,65	+0,61	4,3	1	1
Na	+0,78	+0,75	—	2	1	NO	+0,52	+0,55	16,25	2	1
Cu	+1,00	+1,11	—	2	1	CO	−0,075	+0,157	14,4	1	1
H_2	−3,685	−3,36	0,46	1	2	CO_2	+0,90	+0,83	70,8	1	2
N_2	−0,153	−0,183	13,8	1	2	N_2O	+0,86	+1,10	65,4	1	1
O_2	+0,543	+0,530	19,2	3	2	H_2O	−1,94	−1,78	1,78	1	2
Cl_2	+1,65	+1,35	116	1	2	NH_3	−1,50	−1,65	3,5	1	3
Br_2	+2,47	+2,59	343	1	2	CH_4	−1,96	−1,90	5,5	1	12
J_2	+3,08	+2,99	742	1	2						

Таблица 42

Проверка теоремы Нернста

Реакция	const	$\Delta j_{эксп.}$	$\Delta j_{выч.}$
$2NH_3 = 3H_2 + N_2$	$-7,04 \pm 0,10$	$-8,21 \pm 0,09$	−7,03
$2H_2O = 2H_2 + O_2$	$-2,45 \pm 0,10$	$-2,97 \pm 0,05$	−2,63
$2HCl = H_2 + Cl_2$	$-1,12 \pm 0,20$	$-1,24 \pm 0,21$	−1,17
$2NO = N_2 + O_2$	$-0,95 \pm 0,30$	$-1,05 \pm 0,37$	−0,78
$2CO_2 = 2CO + O_2$	$-0,80 \pm 0,25$	$-1,10 \pm 0,20$	−0,82
$H_2 + CO_2 = H_2O + CO$	$+0,82 \pm 0,12$	$+0,77 \pm 0,10$	+0,59
$CaO + CO_2 = CaCO_3$	$-0,9 \pm 0,15$	$-0,90 \pm 0,15$	−0,83
$H_2 + HgO = Hg + H_2O$	$+3,63 \pm 0,16$	$+3,57 \pm 0,03$	+3,44

Рассмотрим два примера.

а) Диссоциация водяного пара. Для реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ $Q_p = 115\,600$ при 18°C.

Табл. 29 (стр. 301) дает $\Theta(H_2) = 6130$, $\Theta(O_2) = 2224$ и $\Theta(H_2O) = 2280$, 5150 и 5360, откуда следуют формулы для теплоемкостей:

$$C_p(H_2) = \frac{7}{2} R + C_E\left(\frac{6130}{T}\right)$$

$$C_p(O_2) = \frac{7}{2} R + C_E\left(\frac{2224}{T}\right)$$

$$C_p(H_2O) = \frac{8}{2} R + C_E\left(\frac{2280}{T}\right) + C_E\left(\frac{5150}{T}\right) + C_E\left(\frac{5360}{T}\right)$$

так что

$$\Delta C_0 = R\left(2\cdot\frac{8}{2} - 2\cdot\frac{7}{2} - \frac{7}{2}\right) = -2{,}5R$$

Найдем Q_0. Таблица для U_E/T дает с указанными величинами Θ при $T = 291{,}15$ ($t = 18°$C):

$$\Delta\left(\frac{\Sigma U_E}{T}\right) = \frac{1}{291{,}15}\left[2U_E\left(\frac{2280}{291{,}15}\right) + 2U_E\left(\frac{5150}{291{,}15}\right) + \right.$$

$$\left. + 2U_E\left(\frac{5360}{291{,}15}\right) - 2U_E\left(\frac{6130}{291{,}15}\right) - U_E\left(\frac{2224}{291{,}15}\right)\right] = +0{,}005$$

откуда согласно (а)

$$Q_0 = 115\,600 - 2{,}5\cdot R\cdot 291{,}15 + 0{,}005\cdot 291{,}15 = 115\,600 - 1445 = 114\,155$$

Из табл. 41 берем $\Delta j = 2{,}63$*, так что согласно (b)

$$\lg K_p = \frac{114\,155}{4{,}575\cdot T} - 2{,}5\cdot\lg T - \frac{\Delta(\Sigma F_E)}{4{,}575\cdot T} + 2{,}63$$

Для перехода от K_p к степени диссоциации α водяного пара в § 265 было найдено

$$K_p = \frac{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}{\alpha^3 P}$$

Таким образом, для вычисления α остается лишь найти $\Delta(\Sigma F_E/T)$, что делается тем же путем, что и для $\Delta(\Sigma U_E/T)$, однако с применением таблицы для F_E/T.

Вычисленные K_p и α совпадают с лучшими экспериментальными данными. Например, для $T = 2000$ этим путем вычисляются $\lg K_p = 7{,}08$ и $\alpha = 0{,}55\%$, тогда как опыт дает $\lg K_p = 7{,}04$ и $\alpha = 0{,}56\%$ (§ 299).

б) Синтез аммиака. Для реакции $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ $Q_p = 22\,000$ при 18°C.

Табл. 29 дает: $\Theta(H_2) = 6130$, $\Theta(N_2) = 3350$ и $\Theta(NH_3) = 1360, 2330$ и 4470. Для ΔC_0 имеем $\Delta C_0 = R\left(2\cdot\frac{8}{2} - 3\cdot\frac{7}{2} - \frac{7}{2}\right) = -6R$.

Дальнейшие вычисления ведутся тем же путем, что и в предыдущем примере, и поэтому излагаются более кратко

$$\frac{\Delta(\Sigma U_E)}{T} = +0{,}195$$

$$Q_0 = 22\,000 - 6\cdot R\cdot 291{,}15 + 0{,}195\cdot 291{,}15 = 18\,590$$

Если выход аммиака равен x, то в согласии с табл. 34

$$\lg K_p = \lg\frac{4^4 x^2}{3^3(1-x)^4\cdot P^2} = \frac{18\,590}{4{,}575T} - 6\lg T - \frac{\Delta(\Sigma F_E)}{4{,}575T} + 7{,}03$$

где $\Delta j = +7{,}03$ взята из табл. 42.

---

* Формулы (286) и (288) дают:

$$\Delta j = 2j_{H_2O} - 2j_{H_2} - j_{O_2} = 2(-1{,}78) - 2(-3{,}36) - 0{,}53 = +2{,}63.$$

По ним вычислены $j_{\text{выч}}$. и $\Delta j_{\text{выч}}$. табл. 41 и 42.

Сравнение вычисленных этим путем величин x для разных p и T с опытными приведено в табл. 38 (стр. 378).

В § 297 и 299 изложены более простые приближенные методы вычисления констант равновесия обеих реакций (см. также § 308а).

291. Гетерогенные реакции. Если в реакции наряду с газами принимают участие также и твердые тела, то полученные выше соотношения остаются в силе. В разность теплоемкостей ΔC_p входят также и теплоемкости твердых тел, причем для последних согласно теореме Нернста $C_0 = 0$ (теплоемкость при $T = 0$). В разность Δj входят химические константы лишь газообразных компонентов реакции. Действительно, в цикле Нернста (§ 287) присутствие твердых тел не дает добавочной работы конденсации, и в выражение для $\Delta \ln P$, из которого Δj переходит в окончательные формулы, они не входят. Формально это равносильно тому, что для всех твердых тел $j = 0$.

Например, для реакций

$$FeO + CO = Fe + CO_2 \quad \text{и} \quad MnO + CO = Mn + CO_2$$

в обоих случаях

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{Q_0}{4{,}575\,T} + \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p\, dT + (j_{CO_2} - j_{CO})$$

но Q_0 и ΔC_p различны, что дает разные числовые значения для K_p.

292. Химические константы. Величины химических констант j, входящих в формулы для вычисления $\lg K$, можно найти различными путями.

а) Прямой и достаточно достоверный способ заключается в их нахождении из уравнения для давления насыщенного пара, откуда они перешли в выражение для $\lg K_p$. Если величины P в уравнении (202) известны для одной или, лучше, для нескольких температур и интеграл в этом уравнении можно вычислить достаточно точно, то j можно найти обратным расчетом. Разность Δj для химической реакции может быть таким же образом непосредственно найдена из (230) при знании опытных K_p. Совпадение обоих методов дает проверку основного соотношения (227), т. е. теоремы Нернста.

Для ряда гомогенных и гетерогенных реакций это сравнение сделано в табл. 42.

б) Химическая константа j газа связана с его нулевой энтропией S_0 соотношением *

$$j = \frac{S_0 - C_0}{4{,}575} \qquad (232)$$

* S_0—энтропия при $T = 0$ и конечном давлении.

вывод которого дан ниже. Здесь C_0—это теплоемкость C_p при таких низких температурах, когда еще не возбуждены колебательные частоты, но уже полностью возбуждены вращательные частоты. Как было показано в § 213, $C_0 = {}^3/_2 R$ для одноатомных, ${}^5/_2 R$ для двухатомных и линейных многоатомных и ${}^6/_2 R$ для нелинейных многоатомных молекул. Величину S_0 можно получить из экспериментальных данных.

в) Методы квантовой статистики позволяют вычислять j и S_0 теоретическим путем. Соответствующие зависимости приведены с выводом их в § 322. Это наиболее точный способ нахождения химических констант.

Сравнение вычисленных этим путем $j_{выч.}$ с теми $j_{эксп.}$, которые находятся способом (а) из экспериментальных кривых давления пара, приведено в табл. 41. Величины const $= \Delta j_{выч.}$ для ряда реакций даны в последнем столбце табл. 42; они находятся в хорошем согласии с эмпирическими const и ближе к ним, чем $\Delta j_{эксп.}$. Принимая во внимание границы точности экспериментальных данных, указанные в таблице, последнюю можно считать хорошей проверкой теоремы Нернста.

Важная зависимость (232) может быть выведена следующим путем. Пусть какое-нибудь твердое тело находится при температуре T в равновесии со своим паром давления P (иначе говоря, P это давление насыщенного пара при T). Тогда согласно (141)

$$\Delta S = \frac{\lambda}{T} = \frac{\lambda_0}{T} + \frac{1}{T}\int_0^T \Delta C_0 \cdot dT \qquad \text{(a)}$$

где ΔS—разность энтропий пара ($S_г$) и твердого тела ($S_т$), а λ—скрытая теплота испарения, для которой справедливо (101) с $\Delta C_p = C_{pг} - C_{pт}$.

Согласно (157) и (218) *

$$S_г = S_0 + \int_0^T \frac{C_{pг}}{T}\, dT - R \ln P$$

$$S_т = \int \frac{C_{pт}}{T}\, dT$$

откуда

$$\Delta S = S_0 + \int \frac{\Delta C_p}{T}\, dT - R \ln P \qquad \text{(b)}$$

Для давления насыщенного пара, согласно (202), возвращаясь от десятичных логарифмов к натуральным, имеем

$$R \ln P = -\frac{\lambda_0}{T} + \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p \cdot dT + 4{,}575 j \qquad \text{(c)}$$

* Здесь и ниже через S_0 обозначена величина, отличающаяся на постоянное слагаемое $+R \ln R$ от S_0 из § 157 (энтропия при $T=0$ и заданном давлении p).

Вводя (b) и (c) в (a), находим

$$S_0 + \int \frac{\Delta C_p}{T} dT - \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p \, dT - 4{,}575 j = \frac{1}{T} \int_0^T \Delta C \, dT \qquad (d)$$

Теперь введем $C_{pг} = C_{0г} + C_{Tг}$ и $C_{TT} = C_{0T} + C_{TT}$, где C_0—теплоемкость около $T=0$. Так как, согласно (215), для твердого тела $C_{0T}=0$, то $\Delta C_p = C_{0г} + \Delta C_T$. Выводя из интегралов постоянную $C_{0г}$, которую дальше просто обозначим через C_0, и разбивая двойной интеграл на тождественную ему сумму двух интегралов *

$$\int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p dT = \int \frac{\Delta C_p}{T} dT - \frac{1}{T} \int_0^T \Delta C_p \, dT$$

получаем

$$S_0 - C_0 - 4{,}575 \cdot j = 0$$

что совпадает с (232).

В. Приближенные формулы

293. Применение степенных рядов. Не всегда имеются достаточно полные сведения о теплоемкостях для точного расчета констант равновесия или термодинамических функций. Чаще всего нехватает данных для низких и очень высоких температур. В этих случаях приходится довольствоваться приближенными расчетами, для которых пригодны приближенные формулы Нернста (1906), имевшие до недавнего времени широкое распространение.

В довольно широком интервале не слишком низких температур теплоемкости можно представить степенными рядами с эмпирическими коэфициентами

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \ldots \qquad (233)$$

Образуя разности Δa_0, Δa_1,... для продуктов реакции минус ее исходные вещества и вставляя полученную таким путем ΔC_p в формулу Кирхгофа (101), получаем после интегрирования

$$Q_p = Q_0 - \Delta a_0 T - \frac{1}{2} \Delta a_1 T^2 - \frac{1}{3} \Delta a_2 T^3 - \ldots \qquad (234)$$

Вводя далее это значение Q_p в (209) и вторично интегрируя, получаем для максимальной работы

$$A = Q_0 + \Delta a_0 T \ln T + \frac{1}{2} \Delta a_1 T^2 + \frac{1}{6} \Delta a_2 T^3 + \ldots + \text{const} \cdot T \qquad (235)$$

где const—постоянная интегрирования, значение которой дается теоремой Нернста.

---

* В их тождественности легко убедиться путем обратного диференцирования по T.

Таким образом, если известны коэфициенты a_0, a_1, $a_2,\ldots$ для теплоемкостей, тепловой эффект Q_p при какой-нибудь температуре и const, то можно найти сначала тепловой эффект Q_0 при $T=0$, затем максимальную работу или константу равновесия $A=RT\ln K_p$ для любой температуры.

Вышеприведенное решение задачи не вполне точное, так как ряды (233) неприменимы в широком интервале температур, мы же их интегрировали от $T=0$. Поэтому ни Q_0, ни const не совпадают точно с истинными физическими значениями этих величин.

294. Конденсированные системы. В этом случае согласно теореме Нернста $\text{const}=0$ и $\Delta a_0=0$ (так как a_0 —это теплоемкость C_p при $T=0$). Тогда формулы предыдущего параграфа обращаются в

$$\Delta C_p=\Delta a_1 T+\Delta a_2 T^2+\ldots \qquad (233a)$$

$$Q_p=Q_0-\frac{1}{2}\Delta a_1 T^2-\frac{1}{3}\Delta a_2 T^3-\ldots \qquad (234a)$$

$$A=Q_0+\frac{1}{2}\Delta a_1 T^2+\frac{1}{6}\Delta a_2 T^3+\ldots \qquad (235a)$$

Для равновесной температуры $T_{\text{равн.}}$, при которой $A=0$, исключение Q_0 дает

$$Q_p=-\Delta a_1 T^2_{\text{равн.}}-\frac{1}{2}\Delta a_2 T^3_{\text{равн.}}-\ldots \qquad (236)$$

откуда можно найти $T_{\text{равн.}}$ Это же выражение можно получить из (233а) и (221).

Более далеко идущее приближение Нернста предполагает $\Delta a_2=0$, т. е. пропорциональность между ΔC_p и температурой. Тогда

$$Q_p=Q_0-\frac{1}{2}\Delta a_1 T^2 \text{ и } A=Q_0+\frac{1}{2}\Delta a_1 T^2 \qquad (235b)$$

где

$$\Delta a_1=\frac{\Delta C_p}{T} \qquad (233b)$$

можно найти просто из значений всех C_p для одной какой-либо температуры.

Если Q_p и ΔC_p даны при равновесной температуре $T_{\text{равн.}}$, то, подставляя последнюю в (235b) и исключая Q_0, находим

$$T_{\text{равн.}}=\sqrt{\frac{Q_p}{-\Delta a_1}}=\frac{Q_p}{-\Delta C_p} \qquad (237)$$

В этом приближении $Q_p=2Q_0$ и A- и Q-кривые симметричны относительно их общей касательной, как непосредственно следует из (235b). Все это пере-

стает быть верным для более точного решения (235a), при котором Δa_2 не отбрасывается.

Рассмотрим пример перехода ромбической серы в моноклинную (расчет заимствован у Нернста, 1906). На основании опытных данных было получено $Q_p = -1{,}57 - 1{,}15 \cdot 10^{-5}\,T^2$ на 1 *г*, откуда $Q_0 = -1{,}57$ и $\Delta a_2 = 2{,}30 \cdot 10^{-5}$. Это дает в точке перехода $Q_p = 2Q_0 = -3{,}14$ *кал/г*, в хорошем согласии с опытной величиной $-3{,}19$.

Согласно (237)

$$T_{\text{равн.}} = \sqrt{\frac{3{,}14}{2{,}30 \cdot 10^{-5}}} = 369{,}5^\circ$$

(наблюдено 368,4°) и согласно (235b)

$$A = -1{,}57 + 1{,}15 \cdot 10^{-5} T^2$$

Правильность последнего выражения подтверждается нахождением величин A из измеренных отношений растворимостей* обеих модификаций серы в одном и том же растворителе для разных T.

$T°K$	273	288,5	291,6	298,3
$-A_{\text{набл.}}$ . . .	0,72	0,64	0,63	0,57
$-A_{\text{выч.}}$ . . .	0,71	0,61	0,59	0,55

Хороший результат применения второго приближения Нернста к рассмотренному примеру не должен вводить в заблуждение. Рис. 95, основанный на точном расчете, показывает, что для аллотропного перехода серы A- и Q-кривые действительно симметричны, но это случайно (см. рис. 96—98). Несмотря на ряд примеров успешного применения второго приближения Нернста, достоверность его весьма сомнительна и во всяком случае оно годится лишь для грубой ориентировки.

295. Точный расчет для конденсированных систем. Если ход теплоемкостей с температурой известен из опытных данных или из расчетов по квантовым формулам (§ 207—212) для всего интервала от $T=0$ до рассматриваемой T, то кривые $Q=f(T)$ и $A=f(T)$ могут быть точно вычислены и равновесная $T_{\text{равн.}}$ определяется точкой пересечения A-кривой с осью T, где $A=0$.

Интегрирование можно выполнить расчетным путем, если теплоемкости заданы квантовыми формулами, или более удобно и точно графическими способами: сначала по опытной кривой $\Delta C_p = f(T)$ и по одному заданному значению Q_p строят Q-кривую, а затем по ней строят A-кривую.

Следует также упомянуть о точном расчете с помощью стандартных таблиц (см. ниже).

Несколько примеров результатов графического расчета даны на рис. 95—98.

а) Переход ромбический серы в моноклинную (рис. 95). Расчет основан на измерениях теплоемкостей обеих модификаций серы. Вычисляется $T_{\text{равн.}} = 370°$, тогда как опыт дает 368,4°.

б) Переход белого олова в серое (рис. 96). Из $Q_p = 535$ *кал/моль* и теплоемкостей обеих модификаций вычисляется $T_{\text{равн.}} = 295°$ вместо опытной 292°.

---

* $A = RT \ln \frac{L_2}{L_1}$, где L_1 и L_2 — растворимости обеих модификаций серы в одном и том же растворителе. Для нескольких растворителей были получены совпадающие A.

в) Переход кальцита в арагонит (рис. 97). Кривые построены на основании измерений для A (из растворимостей) и для теплоемкостей обеих модификаций $CaCO_3$. Расчет дает $T_{\text{равн.}} = 214°$ вместо опытной 226°.

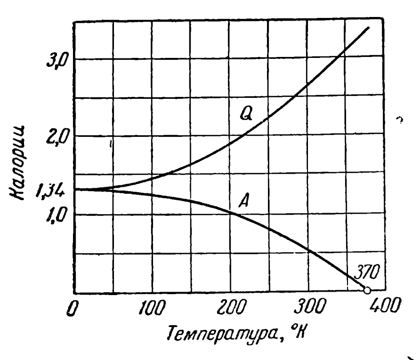


Рис. 95. Переход ромбической серы в моноклинную.

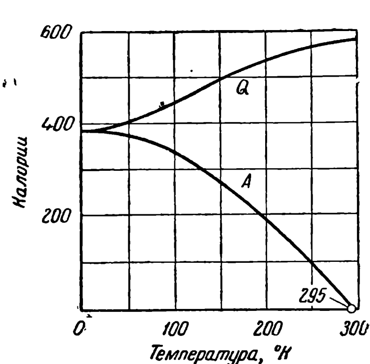
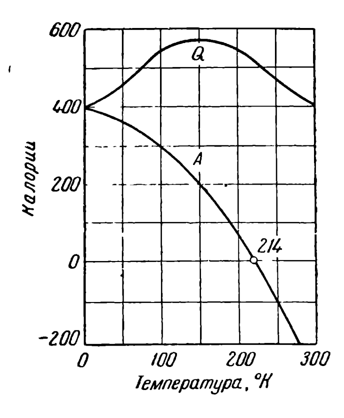


Рис. 96. Переход белого олова в серое

г) Переход графита в алмаз (рис. 98).

Этот случай интересен тем, что ни при какой температуре A-кривая не пересекает ось абсцисс. Это значит, что всегда $A<0$ и при всех температурах графит устойчив и не может переходить в алмаз.



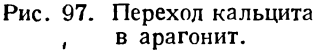


Рис. 97. Переход кальцита в арагонит.

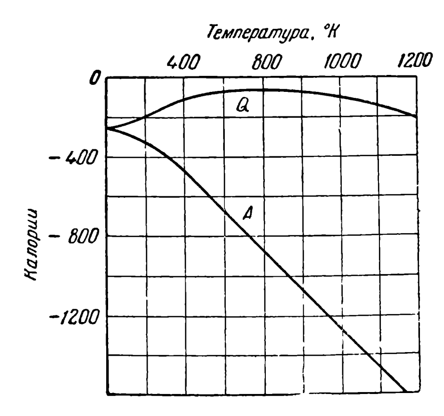


Рис. 98. Переход графита в алмаз.

Все это справедливо для давления в 1 *ат*. Из коэфициентов сжимаемости, пользуясь уравнениями термодинамики, можно вычислить $A = f(p)$. Оказывается, что при повышении давления A-кривая смещается вверх и при достаточно высоких p она пересекает температурную ось. А. И. Лейпунский (1939) вычислил следующие $T_{\text{равн.}}$:

p, *ат* . . .	17 070	31 900	68 900	96 500	125 000
$T_{\text{равн.}}$ °К . . .	400	1000	2400	3400	4400

Эти данные указывают на то, что переход графита в алмаз возможен при высоких давлениях и при температурах $T \leqslant T_{\text{равн.}}$. Для того чтобы он шел достаточно быстро, надо, чтобы $T_{\text{равн.}}$ была не слишком низкой, т. е. требуются высокие давления.

Эти условия соблюдались в природе при застывании магм.

296. Равновесие в газах. Подставив $A = RT \ln K_p = 4{,}575\, T \lg K_p$ в (235) и заменив const/4,575 на Δi, получаем

$$\lg K_p = \frac{Q_0}{4{,}575\, T} + \frac{\Delta a_0}{1{,}987} \lg T + \frac{\Delta a_1}{2 \cdot 4{,}575} T + \frac{\Delta a_2}{6 \cdot 4{,}575} T^2 + \ldots + \Delta i \quad (238)$$

Согласно § 288 величина Δi должна быть равна разности химических констант j реагирующих газов. Однако, как указывалось в § 293, применение степенных рядов для теплоемкостей вносит в расчеты ошибку; она должна быть компенсирована эмпирическим подбором для Δi величины, отвечающей опытным данным и не совпадающей с истинной Δj. При таком подборе на основании хотя бы одного достаточно достоверного опытного K_p формула (238) дает отличные результаты для всех температур, но тогда она превращается просто в хорошую полуэмпирическую формулу, не связанную с теоремой Нернста, и отпадает главное преимущество применения последней к газовым равновесиям: возможность рассчитать их, не прибегая к прямому опыту.

Нернст пытался и в этом случае сохранить значение своей теоремы, составляя таблицу величин i для разных газов по приближенной формуле для давления пара (§ 281) и считая, что их разность Δi совпадает с той константой интегрирования Δi, которая входит в (238) или в рассматриваемые ниже более далеко идущие приближения. Как уже указывалось (§ 281), величины i, в отличие от истинных химических констант j, вычисляемых статистическим методом или из давления паров, Нернст назвал условными химическими константами. Этот путь расчета долгое время был очень распространенным, но теперь его следует считать несостоятельным, и для получения сколько-нибудь достоверных результатов надо величину Δi подбирать для каждой реакции особо (см. ниже).

Необходимость в этом подборе, конечно, отпадает, если для теплоемкостей брать правильные квантовые формулы, справедливые также и при низких температурах, т. е. если вернуться к формуле (230) с правильными $\Delta C_p = f(T)$. Тогда $\Delta i = \Delta j$.

Следует, впрочем, отметить, что ошибки в Q_0 при применении степенных рядов частично компенсируются при вторичном интегрировании, так что формула (238) с истинными Δj дает все же большей частью приблизительно правильные результаты, достаточные для полуколичественной ориентировки*.

---

* Нернст считал, что полную формулу (238) можно применять с истинными Δj, и вводил условные Δi лишь в еще более приближенные формулы (239) и (240). Это неверно (см. сноску на стр. 396).

297. Примеры. Интересно сравнить результаты расчета с помощью степенных рядов с тем, что дают точные квантовые формулы для теплоемкостей.

Для реакции $2H_2+O_2=2H_2O$ табл. 27 (стр. 289) дает

$$\Delta C_p = -6{,}24+3{,}688\cdot 10^{-3}\,T+0{,}474\cdot 10^{-6}\,T^2$$

и согласно (234)

$$Q_0=115\,600-6{,}24\cdot 291{,}15+\frac{3{,}688}{2}\cdot 10^{-3}\cdot(291{,}15)^2+\frac{0{,}474}{3}\cdot 10^{-6}(291{,}15)^3=$$

$$=115\,600-1817+156+4=113\,943$$

(вместо более точно найденной в § 290 величины 114 155), где $Q_p=115\,600$ при 18°С. Согласно (238)

$$\lg K_p=\frac{113\,943}{4{,}575\,T}-\frac{6{,}24}{1{,}987}\lg T+\frac{3{,}688\cdot 10^{-3}}{2\cdot 4{,}575}\,T+\frac{0{,}474\cdot 10^{-6}}{6\cdot 4{,}575}\,T^2+\Delta i$$

При теоретической величине $\Delta j=+2{,}63$ получаются $\lg K'_{p\,\text{выч.}}$, существенно расходящиеся с опытными величинами. Если же, например, подобрать Δi применительно к опытному $\alpha=1{,}13\,\%$ при $T=2155$ и $P=1$ *ат*, то находим $\Delta i=4{,}04$ и после этого вычисленные $\lg K''_{p\,\text{выч.}}$ удовлетворительно совпадают с опытными, как видно из следующего сопоставления:

T°К	290	843	1397	1705	2155	2731
$\lg K'_{p\,\text{выч.}}$ . .	80,96	23,36	11,17	7,82	4,67	2,18
$\lg K''_{p\,\text{выч.}}$ . .	82,37	24,77	12,58	9,23	(6,08)	3,59
$\lg K_{p\,\text{набл.}}$ . .	82,16	24,55	12,63	9,28	6,08	3,50

Для реакции $3H_2+N_2=2NH_3$ табл. 27 дает

$$\Delta C_p=-15{,}10+15{,}915\cdot 10^{-3}\,T-3{,}020\cdot 10^{-6}\,T^2$$

откуда $Q_0=22\,000-3620=18\,380$ (вместо точного 18 590) и

$$\lg K_p=\frac{18\,380}{4{,}575T}-\frac{15{,}10}{1{,}987}\lg T+\frac{15{,}915\cdot 10^{-3}}{2\cdot 4{,}575}\,T-\frac{3{,}020\cdot 10^{-6}}{6\cdot 4{,}575}\,T^2+\Delta i$$

При теоретической $\Delta j=+7{,}030$ расхождения с опытом велики, но они почти исчезают при эмпирически подобранном $\Delta i=+10{,}69$:

t°С	400	500	600
$\lg K'_{p\,\text{выч.}}$	7,25	8,32	9,16
$\lg K''_{p\,\text{выч.}}$	3,72	(4,79)	5,63
$\lg K_{p\,\text{набл.}}$	3,71	4,79	5,68

Эти примеры подтверждают высказанные выше положения. Применение степенных рядов для теплоемкостей в комбинации с теоретическими Δj годится лишь для грубой ориентировки. Оно дает, однако, вполне удовлетворительные результаты при замене теоретической Δj эмпирической величиной, путем подбора с применением опытной K_p для какой-нибудь температуры.

298. Первая приближенная формула. Пользуясь теми же приближениями, на которых основана его формула для давле-

ния пара (§ 281), Нернст предложил при недостаточных сведениях о температурном ходе теплоемкостей применять выражение

$$\Delta C_p = \Delta\nu \cdot 3{,}5 + \Delta a_1 T$$

где $\Delta\nu$—приращение числа молей газообразных компонентов в гомогенной или гетерогенной газовой реакции (в Δa_1 входят также и конденсированные компоненты). Главное упрощение заключается в том, что величина

$$\Delta a_1 = \frac{\Delta C_p - \Delta\nu \cdot 3{,}5}{T}$$

может быть найдена из значений C_p для одной какой-либо температуры, например из табличных данных для «комнатной» температуры. Это приближение дает

$$Q_p = Q_0 - \Delta\nu \cdot 3{,}5T - \frac{1}{2}\Delta a_1 \cdot T^2$$

$$\lg K_p = \frac{Q_0}{4{,}575\,T} + \Delta\nu \cdot 1{,}75 \lg T + \frac{\Delta a_1}{2 \cdot 4{,}575} T + \Delta i \qquad (239)$$

Величина константы интегрирования Δi должна быть подобрана на основании опытных K_p и здесь она уже не имеет ничего общего с разностью Δj истинных химических констант. В таком виде формула Нернста служит хорошей интерполяционной формулой для $\lg K_p = f(T)$.

Об условных химических константах i было подробнее сказано в § 296. Для ориентировочных расчетов можно брать $i = 1{,}5$ для одноатомных газов и водорода и $i = 3{,}0$ для остальных газов*. Это не дает существенного увеличения ошибки по сравнению с той, которую вносят индивидуальные условные константы i из таблицы, вычисленной Нернстом.

299. Вторая приближенная формула. Следующее приближение Нернста не требует вовсе никаких сведений о теплоемкостях и полезно в тех случаях, когда известны лишь теплоты образования реагирующих веществ. Оно заключается в том, что в (239) совершенно отбрасывается член, содержащий Δa_1, а Q_0 заменяется табличным Q_p для «комнатной» температуры. Оба упрощения в значительной степени друг друга компенсируют.

Это дает вторую приближенную формулу Нернста

$$\lg K_p = \frac{Q_p}{4{,}575\,T} + \Delta\nu \cdot 1{,}75 \lg T + \Delta i \qquad (240)$$

одинаково применимую как для гомогенных, так и для гетерогенных газовых реакций.

О значениях Δi было сказано в предыдущем параграфе: можно брать $i = 3{,}0$ для двух- и многоатомных газов и $i = 1{,}5$ для водорода

* Средние значения из таблицы Нернста.

и одноатомных газов. Если специально подобрать Δi на основании одного-двух опытных K_p, то (240) большей частью удовлетворительно представляет $K_p = f(T)$ не только качественно, но и количественно.

Вторая приближенная формула Нернста дает наиболее надежные результаты при $\Delta\nu = 0$ или ± 1 и не слишком высоких температурах, когда отброшенные из более точных формул члены с теплоемкостями не слишком велики.

Для тех реакций, компоненты которых имеются в стандартных таблицах, применение приближенных формул, рассмотренных в последних параграфах, становится излишним, так как стандартные данные допускают столь же простые и гораздо более достоверные методы приближенных расчетов (§ 308).

Рассмотрим несколько примеров применения второй приближенной формулы Нернста.

а) Реакция $N_2 + O_2 = 2NO - 43\,060$

$$\lg K_p \cong -\frac{43\,060}{4{,}575\,T}$$

так как $\Delta\nu = 0$ и $\Delta i = 2 \cdot 3 - 2 \cdot 3 = 0$.

Согласно § 265

$$K_p = \frac{p^2_{NO}}{p_{N_2} \cdot p_{O_2}} = \frac{x^2}{\left(a - \frac{x}{2}\right)\left(b - \frac{x}{2}\right)}$$

где a и b—начальные процентные содержания азота и кислорода, а x—выход NO в процентах*.

Примем $a = 79{,}2$ и $b = 20{,}8$ (воздух); тогда имеем:

T°K . . .	1000	2000	3000	4000
$\lg K_p$.	—9,41	—4,71	—3,14	—2,36
x% . . .	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	0,18	1,1	2,8

Выходы при всех практически осуществимых температурах малы и достигают приемлемой величины лишь при очень высоких температурах. Давление не влияет на выходы, так как $\Delta\nu = 0$.

В технике получают NO пропусканием воздуха через пламя вольтовой дуги ($T > 3000$). Катализаторов при этом не требуется, так как при таких высоких температурах реакция идет без них достаточно быстро.

Вычисленные величины x примерно в 8—10 раз меньше наблюдаемых, но для приблизительной ориентировки этого достаточно. Хорошего совпадения с опытом можно достигнуть, положив $\Delta i = +1{,}1$.

б) Реакция $2N_2 + O_2 = 2N_2O - 38\,904$

$$\lg K_p = -\frac{38\,940}{4{,}575\,T} - 1{,}75 \lg T - 3$$

где для малых выходов x закиси азота

$$K_p = \frac{p^2_{N_2O}}{p^2_{N_2} \cdot p_{O_2}} = \frac{x^2}{(a-x)^2\left(b - \frac{x}{2}\right)} \cdot \frac{100}{P} \approx \frac{100x^2}{a^2 b} \cdot \frac{1}{P}$$

---

* При малых x можно считать для воздуха

$$K_p = \frac{x^2}{ab} = \frac{x^2}{1647} \quad \text{и} \quad \lg x = \frac{1}{2} \lg K_p + 1{,}61$$

Для всех температур $\lg K_p$ имеют большую отрицательную величину и x очень малы. Например при 3000° $\lg K_p = -11{,}9$ и $x = 5 \cdot 10^{-6}$ % (для $P = 1$ *ат*).

Реакции синтеза NO_2, N_2O_3 и N_2O_5 дают примерно тот же результат, так что на практике следует считаться лишь с образованием NO из воздуха, даже при самых высоких температурах и давлениях.

в) Реакции диссоциации карбонатов

$$MCO_3 = MO + CO_2 - Q_p \text{ (M — двухвалентный металл)}$$

$$\lg K_p = \lg P_{CO_2} = -\frac{Q_p}{4{,}575\,T} + 1{,}75 \lg T + 3$$

Отсюда вычисляются следующие температуры $T_{\text{равн.}}$, при которых $P_{CO_2} = 1$ *ат*, обычно называемые температурами диссоциации:

	$AgCO_3$	$CdCO_3$	$PbCO_3$	$MgCO_3$	$MnCO_3$	$CaCO_3$
$-Q_p$	18 9С0	21 500	22 580	23 200	23 500	41 500
$T_{\text{равн. выч.}}$ °K	532	598	625	641	648	1087
$T_{\text{равн. набл.}}$ °K	498	617	575	675	600	1176

Эти результаты достаточно близки к опытным для того, чтобы можно было из них делать выводы об условиях диссоциации карбонатов.

г) Реакция $2H_2O$ (пар) $= 2H_2 + O_2 - 115\,600$.

Эта реакция рассмотрена в § 290 и 297.

$$\lg K_p = -\frac{115\,600}{4{,}575\,T} + 1{,}75 \lg T + (2 \cdot 1{,}5 + 3 - 2 \cdot 3)$$

Вычисление дает $\lg K_p$, в удовлетворительном согласии с опытными данными, до 2500°, как показывает следующее сопоставление:

T°K	1500	2000	2500	3000
$-\lg K_{p\,\text{выч.}}$ . .	11,30	6,87	4,15	2,33
$-\lg K_{p\,\text{набл.}}$ . .	11,42	7,04	4,33	3,00
$-\lg K'_{p\,\text{выч.}}$ . .	11,47	7,04	4,32	2,50

Совпадение станет очень хорошим, если положить $\Delta i = -0{,}17$ вместо нуля ($\lg K'_{p\text{выч.}}$).

д) Реакция C(графит) $+ CO_2 = 2CO - 41\,244$

$$\lg K_p = -\frac{41\,244}{4{,}575\,T} + 1{,}75 \lg T + 3$$

Это дает $\lg K_p = -3{,}19$ для $T = 800$ вместо опытного $-1{,}97$ (табл. 46). Если на основании последнего числа заменить $\Delta i = +3$ на $\Delta i = +4{,}22$, то в области тех температур, где x (процент CO в равновесной смеси) имеет значения, практически отличающиеся от 100% (ниже 1500°), вычисленные x хорошо

сходятся с опытными. Более точные расчеты для двух последних реакций даны в § 290 и 308а.

е) Диссоциация некоторых газов. В табл. 43, заимствованной у Эйкена, сопоставлены вычисленные и наблюденные температуры, для которых $K_p = 3$ (диссоциация на 50% для реакций типа $A_2 = 2A$ и на 27,7% для реакций типа $AB = A + B$). Вычисление сделано по формуле

$$\lg K_p = \frac{Q_p}{4{,}575\,T} + 1{,}75 \lg T + \Delta i$$

($i = 3$ или 1,5; см. выше).

Таблица 43

Диссоциация некоторых газов

Реакция	$-Q_p$	Δi	$T_{\text{выч.}}$ °K	$T_{\text{набл.}}$ °K
$N_2O_4 = 2NO$	12 450	3	314	327
$(HCOOH)_2 = 2HCOOH$ ...	14 780	3	410	410
$(CH_3COOH)_2 = 2CH_3COOH$	16 600	3	450	425
$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$	18 500	3	500	480
$H_2SO_4 = H_2O + SO_3$	21 850	3	599	623
$J_2 = 2J$	35 000	0	1290	1310
$Br_2 = 2Br$	47 000	0	1650	1650
$Cl_2 = 2Cl$	59 400	0	1950	1980
$H_2 = 2H$	101 000	1,5	3250	ок. 3350

Г. Применение стандартных таблиц

300. Стандартные таблицы. В последние годы получило большое распространение применение стандартных таблиц термодинамических функций для вычисления тепловых эффектов, констант равновесия химических реакций и т. д. Главное преимущество этих таблиц заключается в том, что та часть вычислений, которая требует много времени и является источником наибольших ошибок, сделана раз навсегда с возможно большей тщательностью. То, что остается вычислить сверх табличных данных, носит большей частью характер поправок, нахождение которых не требует столь высокой точности и допускает применение разумных приближений.

Обычные стандартные таблицы содержат величины ΔH^0 и $\Delta\Phi^0$ соединений (теплосодержание и термодинамический потенциал соединения, отнесенные к образующим его свободным элементам), а также абсолютные значения энтропии S^0 элементов и соединений.

Все данные стандартных таблиц отнесены к стандартному состоянию, что отмечается индексом ^{0} вверху. В качестве стандарт-

ного состояния принимают давление 1 *ат* и для растворенных веществ концентрацию 1 *моль* на 1 *кг* растворителя. Газы предполагают в стандартном состоянии идеальными (применимость уравнения состояния $pv=RT$)*, так же как и растворы (активности равны концентрациям). Агрегатное состояние и аллотропная модификация предполагаются теми, которые вещество обычно имеет в стандартном состоянии (например, кислород в виде газа O_2, но не атомного O или озона; бром в виде жидкого Br_2, сера в виде ромбических кристаллов и пр.). В сомнительных случаях агрегатное состояние указывается около формулы соединения, например значками: г—газ, ж—жидкость, т—твердое тело, р—растворенное вещество.

Основные стандартные таблицы относятся к стандартной температуре $T=298{,}15$°K ($=25$°C), но часто более полные таблицы содержат данные и для других температур, обозначаемых индексом внизу**, например ΔH^0_{298}.

Величина ΔH^0 соединения равна увеличению теплосодержания при образовании его из элементов в стандартном состоянии. Например, для водяного пара

$$\Delta H^0_{H_2O}=H^0_{H_2O}-H^0_{H_2}-\frac{1}{2}H^0_{O_2}$$

Очевидно, что для элементов, взятых в стандартных условиях, все $\Delta H^0=0$. Однако, если элемент взят не в стандартном состоянии, то его ΔH^0 отлично от нуля и означает увеличение теплосодержания при переходе от стандартного состояния к данному. Например, $\Delta H^0_{298}=+28{,}43$ для Cl означает, что теплосодержание 1 грамматома хлора увеличивается на 28,43 *ккал* при расщеплении молекулярного Cl_2 на атомный Cl, если этот процесс идет при 1 *ат* и 25°C.

Согласно §192 величины ΔH^0_{298} для соединений идентичны с их теплотами образования в стандартных условиях, взятыми с обратным знаком, и таблицы для ΔH^0_{298} совпадают с обычными

---

* Переход к давлениям, отличающимся от стандартного, описан в § 303, где предположена применимость уравнения состояния идеальных газов. Если отклонения от него должны быть приняты во внимание, то вводятся специальные поправки, основанные на том или ином уравнении состояния реальных газов, например на уравнении (57) Бертело (§ 307). Обычно в этих поправках нет нужды, если давления не превышают нескольких десятков атмосфер, однако при составлении стандартных таблиц, где требуется максимальная точность, поправки к опытным данным для перехода к идеальному состоянию нужны уже при 1 *ат* и иногда ниже.

Для растворов отклонения от идеального состояния чувствительно сказываются уже при больших разбавлениях и их нельзя игнорировать при стандартной концентрации.

** В индексе стандартная температура будет округляться до 298. Отсутствие индекса будет означать, что соответствующие зависимости применимы для любых температур.

термохимическими таблицами для 25°С, если в последних изменить знак на обратный (§ 216).

Величина $\Delta\Phi^0$ соединения есть увеличение термодинамического потенциала при постоянном давлении, сопровождающее образование этого соединения из свободных элементов в стандартных условиях. Для элементов в стандартном состоянии $\Delta\Phi^0=0$.

Согласно (150) величина $\Delta\Phi^0$ соединения совпадает с максимальной полезной работой его образования из элементов в стандартных условиях, взятой с обратным знаком.

В отличие от ΔH^0 и $\Delta\Phi^0$ величина S^0 отвечает не приращению энтропии, а ее абсолютной величине. Поэтому не только для соединений, но и для элементов S^0 не равна нулю и представляет собой существенно положительную величину (однако разность ΔS^0 может быть и отрицательной). Надо иметь в виду, что ΔH^0 и $\Delta\Phi^0$ даются в таблицах в *ккал/моль*, а S^0 в *кал/моль · град*.

Для химических реакций величины ΔH^0 и $\Delta\Phi^0$ составляются простым суммированием значений этих величин для соединений, участвующих в реакции. Суммирование ведется, как и в других местах этой книги, так, что величины для веществ, находящихся в уравнении реакции справа (продукты), берутся с плюсом, а находящихся слева (исходные вещества) — с минусом.

Например, для реакции $C+CO_2=2CO$ имеем

$$\Delta\Phi^0=2\Phi^0_{CO}-\Phi^0_{CO_2}-\Phi^0_{C}$$

Это равносильно выражению

$$\Delta\Phi^0=2\Delta\Phi^0_{CO}-\Delta\Phi^0_{CO_2}-\Delta\Phi^0_{C}$$

так как согласно сделанным выше пояснениям

$$\Delta\Phi^0_{CO}=\Phi^0_{CO}-\Phi^0_{C}-\frac{1}{2}\Phi^0_{O_2} \qquad \Delta\Phi^0_{CO_2}=\Phi^0_{CO_2}-\Phi^0_{C}-\Phi^0_{O_2}$$

и

$$\Delta\Phi^0_{O_2}=\Delta\Phi^0_{C}=0$$

Величины Φ^0_{C} и $\Phi^0_{O_2}$ выпадают из расчета. Это оправдывает принятое для них условное значение нуль.

Увеличение энтропии ΔS^0, сопровождающее реакцию, находят таким же суммированием величин S^0 ее участников.

Из сказанного выше следует, что величина $-\Delta H^0$ реакции идентична с ее тепловым эффектом при $p=\text{const}$

$$Q^0_p=-\Delta H^0 \tag{241}$$

так как тепловой эффект равен алгебраической сумме теплот образования (см. § 217), а величина $-\Delta\Phi^0$ совпадает с максимальной полезной работой реакции

$$A^0=-\Delta\Phi^0 \tag{242}$$

если реакция ведется в стандартных условиях, когда все реагирующие вещества и продукты реакции находятся при 1 *ат* или при концентрациях, равных стандартной.

Согласно (151)

$$\Delta\Phi^0 = \Delta H^0 - \frac{T}{1000}\Delta S^0 \qquad (243)$$

где T разделено на 1000 для перехода от малых калорий к большим.

Таким образом, достаточно располагать таблицами для ΔH^0 и $\Delta\Phi^0$ или для ΔH^0 и ΔS^0. Каждый из обоих вариантов имеет свои преимущества. Стандартная таблица для ряда элементов и соединений дана на стр. 482.

Стандартные таблицы применимы также к переходу из одного агрегатного состояния в другое. Например, для теплоты испарения воды при 25°С и 1 *ат* имеем согласно стандартной таблице:

$$H_2O\,(\text{ж})\quad \Delta H^0_{298} = -68{,}318$$

$$H_2O\,(\text{г})\quad \Delta H^0_{298} = -57{,}801$$

откуда

$$H_2O\,(\text{ж}) = H_2O\,(\text{г}) \qquad \Delta H^0_{298} = -57{,}801 + 68{,}318$$

или

$$\lambda^0_{298} = \Delta H^0_{298} = +10{,}517\ \textit{ккал/моль}$$

301. Другой вариант стандартных таблиц. Большое распространение получили в настоящее время стандартные таблицы для разных веществ, вычисленные через интервалы температур в 50°, 100° и т. д. В отличие от описанных выше эти таблицы содержат не разности ΔH^0 и $\Delta\Phi^0$ соединения и элементов, а самые величины этих функций. Так как в обе входит термодинамически неопределимое слагаемое H_0^0 (теплосодержание при $T=0$; см., например, формулы в § 217 и 256), то табулируют величины $H_T^0 - H_0^0$ и $\Phi_T^0 - H_0^0$ (в *ккал/моль*) или лучше $-\frac{\Phi_T^0 - H_0^0}{T}$ (в *кал/моль*), доступные непосредственному измерению или расчету. Тогда для реакции получим

$$\left.\begin{aligned} Q^0_{pT} &= -\Delta H^0_T = -\Delta\,(H^0_T - H^0_0) - \Delta H^0_0 \\ A^0_T &= -\Delta\Phi^0_T = \Delta\left(-\frac{\Phi^0_T - H^0_0}{T}\right)\frac{T}{1000} - \Delta H^0_0 \\ \Delta S^0_T &= \Delta\left(-\frac{\Phi^0_T - H^0_0}{T}\right) + \Delta\,(H^0_T - H^0_0)\,\frac{1000}{T} \end{aligned}\right\} \qquad (244)$$

как легко убедиться, раскрывая скобки и сокращая одинаковые члены. Величина $-\Delta H_0^0$ равна тепловому эффекту Q_0^0 при $T = 0$. Она или непосредственно приводится в таблицах, или находится из ΔH^0_{298} (обычные стандартные таблицы) и всех $(H^0_{298} - H^0_0)$ участников реакции. Суммирование производится тем же способом, что и при обычных стандартных таблицах, причем не только для соединений, но и для элементов, функции $H_T^0 - H_0^0$ и $-\frac{\Phi_T^0 - H_0^0}{T}$ не равны нулю.

Табл. 44 воспроизводит в качестве примера извлечения из таких таблиц. Для реакции С (графит) + CO_2 = 2CO обычная стандартная таблица дает

$$\Delta H^0_{298} = -2 \cdot 26{,}393 + 94{,}030 = +41{,}244$$

Согласно (244)

$$\Delta H^0_0 = \Delta H^0_{298} - \Delta (H^0_{298} - H^0_0) = 41{,}244 - 2 \cdot 2{,}073 + 2{,}240 + 0{,}251 = +39{,}589$$

Для 25°C

$$A^0_{298} = -\Delta\Phi^0_{298} = -\Delta H^0_0 + \frac{T}{1000}\Delta\left(-\frac{\Phi^0_{298} - H^0_0}{T}\right) =$$

$$= -39{,}589 + 0{,}29815\,(2 \cdot 40{,}364 - 43{,}578 - 0{,}545) = -28{,}668$$

(обычная стандартная таблица дает также —28,67).

Для $T = 1000°$

$$A^0_{1000} = -39{,}589 + 2 \cdot 48{,}876 - 54{,}137 - 2{,}789 = +1{,}228$$

Разность (H^0_T—H^0_0) для двух температур, деленная на число градусов температурного интервала, дает, очевидно, среднюю теплоемкость C_p в этом интервале. Например, для CO_2 между 1000—1500°K

$$\overline{C}_p^{1000,\,1500} = \frac{17{,}02 - 10{,}23}{500} \cdot 1000 = 13{,}58$$

Таблица 44

Извлечение из стандартных таблиц для графита, CO и CO_2

	T°K	$C_{графит}$	CO	CO_2
$H^0_T - H^0_0$	298,2 500 1000 1500	0,251 0,83 3,07 6,0	2,073 3,490 8,583 13,89	2,240 4,227 10,233 17,02
$-\frac{\Phi^0_T - H^0_0}{T}$	298,2 500 1000 1500	0,545 1,180 2,798 4,206	40,364 43,963 48,876 51,880	43,578 47,681 54,137 58,513
ΔH^0_0		0	—27,18	—93,949

302. Изменение стандартных величин с температурой. Для перехода от стандартной температуры 25°C к другим температурам служат уже рассмотренные обычные термодинамические соотношения (101), (157) и (151), которые дают

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C^0_p\, dT \tag{245}$$

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C^0_p}{T}\, dT \tag{246}$$

$$\Delta\Phi_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta C^0_p}{T}\, dT + \int_{298}^{T} \Delta C^0_p\, dT \tag{247}$$

Если заданная температура не очень далека от стандартной $T^0 = 298{,}15$, то интегралы в этих выражениях имеют сравнительно небольшие величины, и для их вычисления можно ограничиваться приближенными данными о теплоемкостях (см. также § 308).

Для любых высоких температур можно получить достаточно точные результаты, применяя для теплоемкостей обычные степенные ряды как для газов, так и для твердых и жидких тел. Без стандартных таблиц применение таких рядов, как уже указывалось, дает лишь грубое приближение, так как тогда эти ряды нужно интегрировать от 0 до T, захватывая при этом область низких температур, для которых такие ряды совершенно неприменимы.

303. Изменение стандартных величин с давлением. Для перехода к иным давлениям, чем стандартное $p^0 = 1$ *ат*, служат также обычные термодинамические соотношения* из § 258:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = v \qquad (247a)$$

Интегрирование от $p^0 = 1$ до p с применением уравнения состояния идеальных газов $pv = RT$ дает, как легко убедиться:

$$H_T = H_T^0 \qquad S_T = S_T^0 - R\ln p \qquad \Phi_T = \Phi_T^0 + RT\ln p \qquad (248)$$

Эти соотношения можно получить и непосредственно из (157) и (158), если заметить, что H_T^0, S_T^0 и Φ_T^0 представляют собой значения H_T, S_T и F_T при $p = 1$, т. е. при $\ln p = 0$.

Рассмотрим переход из одного агрегатного состояния в другое, например испарение воды. При 100°C $\Delta H_{373}^0 = 9{,}712$. Так как при испарении $T = \text{const}$, то согласно (141)

$$\Delta S_T = \frac{\Delta H_T}{T} \qquad (249)$$

или $\Delta S_{373} = 9712/373{,}15 = 26{,}027$. Эта величина совпадает с ΔS_{373}^0 (стандартное изменение энтропии при 100°C), так как при рассматриваемой температуре пар имеет в равновесии стандартное давление 1 *ат*. При 25°C имеем $\Delta H_{298}^0 = 10{,}517$ и $\Delta S_{298}^0 = 10517/298{,}15 = 35{,}274$. Но пар при этой температуре имеет равновесное давление 23,76 *мм* = 0,03126 *ат*, и для перехода к стандартному давлению 1 *ат* надо применить (248)

$$\Delta S_{298}^0 = \Delta S_{298} + R\ln p = 35{,}274 + 4{,}575 \cdot \lg 0{,}03126 = 28{,}364$$

Таблица для стандартных S_{298}^0 дает непосредственно:

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{г}) - S_{298}^0(\text{ж}) = 45{,}10 - 16{,}71 = 28{,}39.$$

---

* Действительно, из $\Phi = H - TS$ следует

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Величина $\Delta\Phi^0_{378}$ равна нулю, так как пар под давлением 1 *ат* находится в равновесии с водой при 100°С и испарение в этих условиях происходит без изменения термодинамического потенциала. Для 25° $\Delta\Phi_{298}=0$, если $p=0{,}03126$ *ат*, а для перехода к 1 *ат* надо вычесть согласно (248) член $RT\ln p$ (работа изотермического расширения от 1 *ат* до 0,03126 *ат*), так что

$$\Delta\Phi^0_{298}=\Delta\Phi_{298}-RT\ln p=0-4{,}575\cdot 298{,}15\cdot \lg 0{,}03126=$$
$$=+2{,}054 \text{ ккал}$$

тогда как таблица для стандартных $\Delta\Phi^0_{298}$ дает непосредственно

$$+56{,}686-54{,}629=+2{,}057$$

Для твердых и жидких тел молярный объем v и производная $\frac{\partial v}{\partial T}$ малы и можно без чувствительных ошибок сохранять стандартные величины ΔH^0, $\Delta\Phi^0$ и S^0 для любых давлений.

304. Применение стандартных таблиц. Главное применение стандартные таблицы находят при вычислении констант равновесия. Согласно (127) $A^0=RT\ln K^0_p$, так как в стандартном состоянии все $\lg p_0=0$ ($p_0=1$ есть начальные давления). Поэтому согласно (242) и так как в больших калориях $R\ln\ldots=$ $=\frac{4{,}575}{1000}\lg\ldots$ получаем

$$\lg K^0_p=-\frac{1000\cdot\Delta\Phi^0}{4{,}575\,T} \tag{250}$$

или согласно (243), в случае пользования энтропийными таблицами

$$\lg K^0_p=\frac{T\Delta S^0-1000\,\Delta H^0}{4{,}575\,T} \tag{251}$$

Величины $\Delta\Phi^0$ или ΔS^0 и ΔH^0 берутся, конечно, для тех температур, для которых вычисляется $\lg K^0_p$.

Константа равновесия K^0_p должна быть выражена через парциальные давления в атмосферах. Как и прежде, вещества, находящиеся в правой части уравнения реакции (ее продукты, входящие в Δ со знаком плюс), образуют ее числитель, а исходные вещества из левой части уравнения реакции (входящие в Δ со знаком минус) образуют ее знаменатель.

При высоких давлениях, когда отклонения от идеальных газов ощутимы, необходимо в стандартные величины вводить поправки, рассмотренные в конце § 307. Выражения (250) и (251) при этом сохраняют силу, но константа равновесия равна уже отношению не парциальных давлений, а летучестей участников реакции (§ 261).

Применение стандартных таблиц для вычисления тепловых эффектов и максимальных полезных работ процессов было рассмотрено выше.

Стандартные таблицы уже без вычислений достаточны для приблизительной оценки прочности соединений и возможности или невозможности реакции. Большие отрицательные $\Delta\Phi^0$ отвечают большим K_p, т. е. большим концентрациям продуктов реакции и малым концентрациям исходных веществ в равновесном состоянии. Иначе говоря, при больших отрицательных $\Delta\Phi^0$ реакция идет практически до конца не только в стандартных условиях, но и при довольно значительных отклонениях от них, так как последние не могут обратить большую отрицательную величину $\Delta\Phi^0$ в положительную. Рассмотренное условие необходимо для реализации реакции, но не достаточно. Во-первых, может в действительности итти другая реакция с еще большей отрицательной величиной $\Delta\Phi^0$; во-вторых, реакция может быть заторможена, т. е. итти в отсутствие катализаторов с исчезающе малой скоростью. Например, для $H_2 + {}^1/_2\,O_2 = H_2O$(г) имеем $\Delta\Phi^0_{298} = -54{,}629$ и с катализатором эта реакция при комнатной температуре идет практически до конца. Однако в отсутствие катализатора смесь водорода и кислорода может оставаться, не реагируя, неизмеримо долгое время.

Большие положительные $\Delta\Phi^0$ соответствуют очень малым K_p, когда реакция практически не идет (ничтожные концентрации ее продуктов в равновесном состоянии и, подавно, раньше его достижения). Если величины $\Delta\Phi^0$ имеют порядок нуля, то K_p имеет порядок единицы. В этом случае реакция практически обратима и небольшие отклонения от стандартного состояния могут сильно влиять на выходы продуктов.

Так, например, для реакции $C_{графит} + CO_2 = 2CO$ в § 301 было найдено $\Delta\Phi^0_{298} = +28{,}668$ и $\Delta\Phi^0_{1000} = -1{,}228$. Это значит, что при 25°C равновесная смесь газов состоит почти исключительно из CO_2 и изменение давления не может привести к сколько-нибудь существенному выходу CO. Действительно, согласно (250)

$$\lg K_p^0 = \lg \frac{x^2 \cdot P}{100(100-x)} = -\frac{28{,}668 \cdot 1000}{4{,}575 \cdot 298{,}15} = -21{,}03$$

или содержание CO в равновесной смеси при 1 *ат*: $x = 3{,}05 \cdot 10^{-9}$ %, а при 0,01 *ат* $x = 3{,}05 \cdot 10^{-8}$ %. При $T = 1000$

$$\lg K_p^0 = +\frac{1{,}228 \cdot 1000}{4{,}575 \cdot 1000} = +0{,}2684$$

что дает $x = 72{,}0\%$ CO при 1 *ат*, $x = 12{,}73\%$ при 100 *ат* и $x = 98{,}1\%$ при 0,01 *ат* (см. также рис. 93 на стр. 381).

Для соединений большие отрицательные $\Delta\Phi^0$ образования указывают на высокую прочность, а большие положительные $\Delta\Phi^0$ образования—на легко идущее разложение.

Стандартные таблицы можно, конечно, также применять и для вычисления температур перехода или максимальных работ

в конденсированных системах. Способы такого их применения ясны из предыдущего: в точке перехода $\Delta\Phi^0=0$.

305. Вычисление стандартных величин. О способах нахождения величины $\Delta H^0=-Q_p^0$ из калориметрических данных было достаточно сказано в гл. IX.

Для вычисления абсолютных величин энтропии S^0 имеется два принципиально различных способа. Первый заключается в применении теоремы Нернста и экспериментальных данных о теплоемкостях. Второй способ основан на статистическом расчете из спектральных данных. Он описан в § 322, где также дано сравнение результатов расчета по обоим способам, подтверждающее справедливость теоремы Нернста.

Первый способ основан на соотношении (157), которое для обычно применяемого графического расчета удобно представить в следующей тождественной форме:

$$S_T^0-S_0^0=\int\limits_0^T C_p^0\,d(\ln T) \qquad (252)$$

Так как согласно теореме Нернста для твердых кристаллических тел $S_0^0=0$ (§ 285), то для них вычисление S_T^0 сводится к нахождению интеграла, т. е. площади, ограниченной кривой $C_p^0=f(\lg T)$, которую строят на основании опытных данных, экстраполируя от наинизшей температуры, для которой они имеются, до $T=0$ путем применения закона куба температур (§ 208). Если при той температуре, для которой вычисляется энтропия, тело находится в жидком или газообразном состоянии, то интеграл (252) разбивают на участки, обнимающие каждое из агрегатных состояний, проходимых телом на протяжении от $T=0$ до T, и прибавляют изменение энтропии для каждого перехода из одного состояния в другое, вычисляемое способом, указанным в § 303. Этот метод расчета ниже пояснен на примере аммиака.

Величину $\Delta\Phi^0$ можно найти также статистическим расчетом (§ 322), далее—из энтропий (ΔS^0) и теплот образования (ΔH^0) и, наконец, из опытных данных для соответствующих реакций, а именно констант равновесия, связанных с $\Delta\Phi^0$ соотношением (250), или электродвижущих сил E_T^0 гальванических элементов, в которых протекает рассматриваемая реакция, причем согласно (412) из § 446

$$\Delta\Phi_T^0=-zFE_T^0$$

где zF—число кулонов электричества, которые должны пройти через цепь, для того чтобы прореагировал один моль.

Если имеются достаточно достоверные данные о константах равновесия при нескольких температурах и о теплоемкостях, то величины ΔH_0^0 и ΔH_T^0 можно найти обратным расчетом часто

более точно, чем из непосредственных калориметрических измерений.

Расчет S^0_{298} поясним на примере аммиака. На рис. 99 даны кривые для C_p в функции от $\ln T$ для кристаллического (AC), жидкого (DE) и газообразного (FG) аммиака при 1 *ат*. Ниже $\ln T = 2{,}71$ ($T = 15°$K) опытных данных нет и участок AB экстраполирован из участка BC путем применения закона

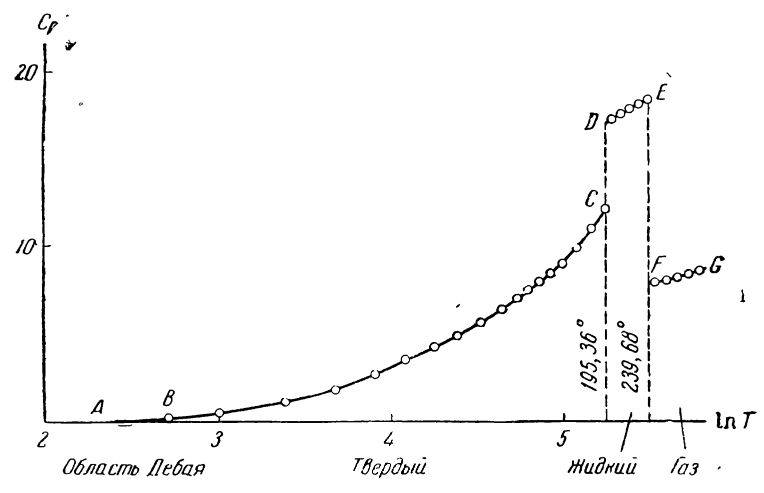


Рис. 99. Кривая $C_p = f(\ln T)$ для аммиака

куба температур. Неточность этой экстраполяции не играет роли, так как соответствующая площадь мала.

Температуры плавления и испарения аммиака при 1 *ат* равны 195,36 и 239,68°K, а теплоты обоих переходов равны 1351,6 и 5581 *кал/моль*.

Площади, ограниченные каждым из участков кривой теплоемкостей, находились графическим путем (при помощи планиметра). Обозначив эти площади через s, имеем:

s_{AB} (область закона куба)	= 0,056
s_{BC} (тверд.)	= 10,16
ΔS^0 плавления: 1351,6/195,36	= 6,919
s_{DE} (жидк.)	= 3,646
ΔS^0 испарения: 5581/239,68	= 23,29
s_{FG} (газ) до 298,2°	= 1,81
Поправка на отклонение газа NH_3 от законов идеальных газов	= 0,07

$$S^0_{298} = 45{,}95 \text{ кал/моль·град}$$

Статистический расчет, изложенный в § 322, дает 45,91, а расчет из опытной константы равновесия реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ дает 46,0. Все три числа практически совпадают; первое наиболее точно.

306. Приближенные формулы для S^0 и $\Delta\Phi^0$. Для расчетов, не претендующих на очень большую точность, данные, отсутствующие в стандарт-

ных таблицах, могут быть часто восполнены применением различных приближенных эмпирических формул, из которых приведем следующие, наиболее заслуживающие упоминания.

Для твердых веществ

$$S^0_{298}(T) = R \ln A + R \ln V - R \ln T_f + C \text{ кал/град·г·атом}$$

где A—средний атомный вес (молекулярный вес, деленный на число атомов в молекуле), $V = A/d$—средний атомный объем (d—плотность) и T_f—абсолютная температура плавления. Постоянная C изменяется от 11 до 14,5 и одинакова для родственных веществ. Если принять среднюю величину $C = 12{,}5$, то S^0_{298} вычисляется с точностью до 1—2 единиц энтропии. Для нормальных парафиновых углеводородов пригодны следующие формулы, в которых n—число углеродных атомов:

$$S^0_{298}\text{ (г)} = 34{,}0 + 10{,}0\,n \text{ кал/град · моль}$$

$$S^0_{298}\text{ (ж)} = 25{,}0 + 7{,}7\,n \quad »$$

$$S^0_{298}\text{ (т)} = 18{,}0 + 5{,}8\,n \quad »$$

Для изопарафинов в жидком состоянии надо отнять 4,5 r, где r—число алифатических ветвей в главной цепи*. Вместе с приближенными зависимостями для ΔH^0_{298} (§ 178) эти формулы позволяют находить значения $\Delta\Phi^0_{298}$ с удовлетворительной точностью.

Для $\Delta\Phi^0_T$ образования можно применять следующие зависимости, точные до 0,3—0,5 *ккал/моль*.

Нормальные газообразные парафины:

$$\Delta\Phi^0_T\text{(г)} = -10{,}550 - 5{,}890\,n + 25{,}2\,nT - 2{,}2\,T \text{ ккал/моль}$$

Нормальные газообразные олефины с двойной связью в конце цепи:

$$\Delta\Phi^0_T\text{ (г)} = +20{,}321 - 5{,}835\,n + 24{,}52\,nT - 33{,}26\,T \text{ ккал/моль}$$

307. Вычисления для высоких давлений. Выше рассматривались термодинамические соотношения, справедливые для таких давлений, при которых можно еще пренебрегать отклонениями газов от идеального состояния. При высоких давлениях, а в точных расчетах уже при давлениях порядка 1 *ат* этими отклонениями нельзя пренебрегать. В таких случаях возможны два пути расчета: непосредственное применение подходящего уравнения состояния для реальных газов вместо уравнения $pv = RT$ или же применение летучестей вместо давлений.

Рассмотрим сначала первый путь. Для этого удобно представить интегралы от (247а) в виде

$$H = H^0 + \int_1^p \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp$$

$$S = S^0 - R \ln p - \int_1^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{R}{p} \right] dp$$

$$\Phi = \Phi^0 + RT \ln p + \int_1^p \left[v - \frac{RT}{p} \right] dp$$

* Более точны зависимости: 35,3+9,8n для $n \leqslant 6$ и 35,6+9,7n для $n > 6$.

** Дальнейшие эмпирические соотношения: Г. Паркс и Г. Гафман, Свободные энергии органических соединений, 1936.

причем для идеальных газов интегралы справа обращаются в нуль, и эти уравнения тождественны с (248). Для неидеальных газов эти интегралы представляют собой поправки на отклонения от идеального состояния и могут быть вычислены из заданного уравнения состояния $f(p,v,T)=0$.

Часто применяемое уравнение (57) Бертело в приведенной форме* (60) дает после некоторых простых преобразований

$$\left.\begin{aligned} H &= H^0+\frac{9R}{128}\cdot p\cdot\frac{T_c}{p_c}\left(1-18\frac{T_c^2}{T^2}\right)\\ S &= S^0-R\ln p-\frac{27R}{32}\cdot\frac{p}{p_c}\cdot\frac{T_c^3}{T^3}\\ \Phi &= \Phi^0+RT\ln p+\frac{9R}{128}\cdot\frac{p}{p_c}T_c\left(1-6\frac{T_c^2}{T^2}\right)\\ C_p &= C_p^0+\frac{81}{32}\cdot\frac{p}{p_c}\cdot\frac{T_c^3}{T^3}\end{aligned}\right\} \tag{253}$$

где p_c и T_c —критическое давление и критическая температура. Полезно напомнить, что в правой части первый член дает стандартную величину ($p=1$ *ат*), второй (в выражениях для S и Φ)—поправку на давление в случае идеальных газов и последний—поправку на отклонения от идеального состояния.

Формулы (253) могут служить как для нахождения стандартных величин по опытным данным, полученным при высоких давлениях, так и для вычисления $\lg K_p$ при высоких давлениях по стандартным таблицам; для последней цели надо в (250) заменить $\Delta\Phi^0$ на $\Delta\Phi$ из (253).

Второй путь был кратко описан в § 261. Он заключается в замене в выражении для Φ давления p летучестью f (для газов совпадающей с активностью), так что

$$\Phi=\Phi^0+RT\ln f=\Phi^0+RT\ln p+RT\ln\gamma \tag{254}$$

где $\gamma=f/p$ —коэфициент активности. Как уже указывалось в § 262, величину γ с достаточным приближением можно считать одинаковой для всех газов при одинаковых p/p_c и T/T_c и ее можно брать из заранее составленных таблиц или кривых. Как показал автор (1942), эта ранее эмпирически установленная закономерность следует из (253), так как последнее может быть представлено в виде

$$\Phi=\Phi^0+RT\ln p+RT\left[\frac{9}{128}\cdot\frac{p}{p_c}\cdot\frac{T_c}{T}\left(1-6\frac{T_c^2}{T^2}\right)\right]$$

Сравнение с (254) показывает, что член в скобках, зависящий лишь от p/p_c и T/T_c, совпадает с $\ln\gamma$ (полного совпадения в числовой величине не следует ожидать, так как оба способа вычисления γ лишь приближенные).

Согласно определению летучести $f\to p$ и $K_f\to K_p$ при $p\to 0$. Но при достаточно малых давлениях $\Delta\Phi^0=RT\ln K_p=-RT\ln K_f$, т. е. для них K_f совпадает с K_p, вычисляемой обычными способами из стандартных таблиц. Для высоких давлений K_p изменяется, но K_f остается той же, т. е. K_f **совпадает с величиной** K_p, **вычисленной для идеальных газов**. Для того чтобы найти K_p при высоких давлениях, остается лишь воспользоваться соотношениями (189).

Рассмотрим пример реакции синтеза аммиака, которую на практике ведут при столь высоких давлениях, что для точного расчета необходимы поправки. Для 450°C опытные данные для 1—30 *ат* дают $\lg K_p^0=-4{,}369$. При этих да-

* Иногда предпочитают применять уравнение состояния в виде $v-RT/p=\varkappa$, где $\varkappa=f(p,T)$ находится эмпирическим путем (§ 262).

влениях можно еще принебрегать отклонениями от идеального газового состояния, т. е. положить $\lg K_f = -4{,}369$.

Только что описанный способ дает для 300 *ат* $\gamma_{H_2} = 1{,}11, \gamma_{N_2} = 1{,}11, \gamma_{NH_3} = 0{,}91$ или $\Delta \lg \gamma = \lg K_\gamma = -0{,}247$. Для 600 *ат* $\lg K_\gamma = -0{,}494$. Вычитая эти величины из $\lg K_f$, получаем

$$\lg K_p = -4{,}117 \ (300\ ат) \qquad \lg K_p = -3{,}875 \ (600\ ат)$$

или, применяя формулу из § 267, для выхода аммиака

$$x = 35{,}5\% \ (300\ ат) \qquad x = 51{,}8\% \ (600\ ат)$$

в прекрасном согласии с опытными значениями 35,6 и 53,8%*. Без поправки мы имели бы 31 и 42%, что значительно отличается от правильной величины.

308. Приближенный расчет констант равновесия. Выше стандартной температуры (25°С) теплоемкости изменяются с температурой значительно медленнее и по более плавным кривым, чем в области низких температур. Поэтому можно получать результаты значительной точности с помощью стандартных таблиц для 25°С и довольно приблизительных сведений о теплоемкостях. На этом основан заслуживающий особого внимания метод расчета констант равновесия, имеющий все преимущества перед формулами Нернста (§ 293—299), применявшимися раньше, до того, как вошли в употребление стандартные таблицы.

Будем считать $\Delta C_p^0 = a$ постоянной величиной. Тогда (245) и (246) дают

$$\Delta\Phi_T^0 = \Delta H_T^0 - T\,\Delta S_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\,\Delta S_{298}^0 + a(T - 298{,}15) - aT \cdot \ln\frac{T}{298{,}15}$$

или

$$\Delta\Phi_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - aTM_0 \tag{255}$$

где

$$M_0 = \ln\frac{T}{298{,}15} + \frac{298{,}15}{T} - 1 \tag{255a}$$

Комбинируя (255) с (250), получаем**:

$$\lg K_p^0 = -\frac{1000\,\Delta H_{298}^0}{4{,}575\,T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4{,}575} + \frac{a}{4{,}575} M_0 \tag{256}$$

Функции $T \cdot M_0$ и M_0 можно вычислить заранее (табл. 45). Для $T < 1600°$ можно с точностью до нескольких процентов положить $M_0 = 0{,}0007\,T - 0{,}20$.

---

* Те же результаты дает применение табл. 32.

** Множитель 1000 введен для ΔH_{298}^0, выраженного в килокалориях.

Таблица 45

Величины M_0 и $T \cdot M_0$ для разных температур

T°K	M_0	$T \cdot M_0$	T°K	M_0	$T \cdot M_0$
300	0,000	0	1100	0,576	634
400	0,039	16	1200	0,641	769
500	0,113	57	1300	0,702	913
600	0,191	115	1400	0,759	1063
700	0,279	196	1500	0,814	1221
800	0,360	288	2000	1,052	2104
900	0,436	392	2500	1,246	3114
1000	0,508	508	3000	1,408	4224

Таким образом, кроме стандартных ΔH^0_{298} и ΔS^0_{298} расчет требует лишь выбора подходящей величины для a. Здесь возможны три последовательных приближения.

а) *Первое приближение*, наиболее грубое, но все же дающее достаточно хорошую ориентировку в течении реакции при разных температурах, заключается в том, что принимают $a = \Delta C^0_p = 0$.

б) *Второе приближение*. В случае недостаточного знания температурного хода теплоемкостей для a берут величину ΔC^0_p, отвечающую комнатной температуре, или ее выбирают на основании приблизительной оценки. Точность этого приближения значительно выше.

в) *Третье приближение*, дающее обычно результаты, практически мало отличающиеся от точных расчетов, заключается в том, что делят температурный интервал, в котором надо вычислить значения $\Delta\Phi^0_T$ или K^0_p, на участки, для каждого из которых подбирают наиболее подходящее и постоянное в этом участке значение a. Для этого можно поступать следующим образом*. Находят тем или иным способом величины C_p для участников реакции при температурах 300, 600, 1200 и 2400 K (если вычисление требуется для всех T) и составляют средние значения:

$$\Delta\overline{C}^0_{p\,300,\,600} = \frac{1}{2}\left(\Delta C^0_{p\,300} + \Delta C^0_{p\,600}\right)$$

$$\Delta\overline{C}^0_{p\,600,\,1200} = \frac{1}{2}\left(\Delta C^0_{p\,600} + \Delta C^0_{p\,1200}\right)$$

$$\Delta\overline{C}^0_{p\,1200,\,2400} = \frac{1}{2}\left(\Delta C^0_{p\,1200} + \Delta C^0_{p\,2400}\right)$$

Эти средние $\Delta\overline{C}^0_p$ можно также приравнять величинам истинных ΔC^0_p для средних температур 450, 900 и 1800° или, лучше всего, взять среднее значение из найденных обоими способами.

* Г. Улих, Успехи химии 9, 214 (1940).

Величины a для разных температурных интервалов вычисляются следующим путем:

$T = 300 - 450$	$a_1 = \Delta C^0_{p\,300}$ (комнатная температура)
$T = 450 - 550$	$a_2 = \frac{1}{2}(a_1 + a_3)$
$T = 550 - 1100$	$a_3 = \Delta\overline{C}^0_{p\,300,\,600}$
$T = 1100 - 1500$	$a_4 = \frac{1}{2}(a_3 + a_5)$
$T = 1500 - 2600$	$a_5 = \frac{1}{2}(\Delta\overline{C}^0_{p\,300,600} + \Delta\overline{C}^0_{p\,600,1200})$
$T = 2600 - 3400$	$a_6 = \frac{1}{2}(a_5 + a_7)$
$T \geqslant 3400$	$a_7 = \frac{1}{3}(\Delta\overline{C}^0_{p\,300,600} + \Delta\overline{C}^0_{p\,600,\,1200} + \Delta\overline{C}^0_{p\,1200,2400})$

Для нахождения соответствующих $\overline{C}^0_p$ удобны степенные ряды, приведенные в табл. 27 и в § 205.

Практика расчета пояснена ниже на нескольких примерах.

Вместо применения средних величин a для разных температурных интервалов можно воспользоваться следующим часто более удобным приемом для вычислений, предложенным М. И. Темкиным и Л. А. Шварцманом (1947). Если сумма теплоемкостей ΔC^0_p задана степенным рядом

$$\Delta C^0_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 \cdot T + \Delta a_2 \cdot T^2$$

то (245) и (246) дают вместо (255) выражение

$$\Delta\Phi^0_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298} - T(\Delta a_0 \cdot M_0 + \Delta a_1 \cdot M_1 + \Delta a_2 \cdot M_2) \quad (255b)$$

где M_0 совпадает с (255а), а M_1, M_2 и т. д. обозначают функции от температуры

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298{,}15^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298{,}15}{n}$$

Для M_0, M_1 и M_2, а также для M_{-2}, если в ряд для теплоемкостей входит член $M_{-2} \cdot T^{-2}$, указанные авторы вычислили таблицу (стр. 487) в функции от градусов Цельсия через интервалы в 50°. Промежуточные значения можно находить из той же таблицы простым интерполированием.

Для вычисления константы равновесия получим соответственно вместо (256)

$$\lg K^0_p = -\frac{1000 \cdot \Delta H^0_{298}}{4{,}575\,T} + \frac{\Delta S^0_{298}}{4{,}575} + \\ + \frac{1}{4{,}575}(\Delta a_0 \cdot M_0 + \Delta a_1 \cdot M_1 + \Delta a_2 M_2) \quad (256a)$$

Если заданы все Δa_n, например из табл. 27, то поправки на теплоемкости, отвечающие выражению в скобках в (255b) и (256 а), могут быть найдены простым суммированием членов $\Delta a \cdot M$.

При $\Delta C_p^0 = 0$ эти уравнения совпадают с рассмотренным выше первым приближением, а при $\Delta C_p^0 = \Delta a_0 = a$ — со вторым приближением.

Этот способ расчета также пояснен в следующем параграфе на примерах реакции диссоциации водяного пара и реакции в паровоздушном генераторе, для которых $\ln K_p^0$ вычислен параллельно обоими способами, дающими практически совпадающие результаты. Можно легко убедиться в том, что такое же совпадение получается и для остальных примеров.

308а. Примеры приближенного вычисления констант равновесия с помощью стандартных таблиц.

а) Диссоциация водяного пара

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

Стандартные таблицы (стр. 484) дают $\Delta H^0_{298} = +2 \cdot 57{,}801 = +115{,}602$ и $\Delta S^0_{298} = 2 \cdot 31{,}23 + 49{,}02 - 2 \cdot 45{,}10 = +21{,}28$.

Табл. 27 (стр. 289) дает $\Delta C_p^0 = 2C_p^0(H_2) + C_p^0(O_2) - 2C_p^0(H_2O) = 6{,}24 - 3{,}688 \cdot 10^{-3}T - 0{,}474 \cdot 10^{-6}T^2$, откуда

$$\Delta C^0_{p300} = 5{,}11 \qquad \Delta C^0_{p600} = 3{,}85 \qquad \Delta C^0_{p1200} = 1{,}13$$

и

$$a_1 = 5{,}11 \quad a_2 = 4{,}80 \quad a_3 = 4{,}48 \quad a_4 = 3{,}99 \quad a_5 = 3{,}50 \quad a_6 = 2{,}58$$

Обозначим через x процент диссоциировавшего водяного пара; тогда согласно § 265 и (256)

$$\lg K_p = \lg \frac{p^2_{H_2} \cdot p_{O_2}}{p^2_{H_2O}} = \lg P \frac{x^3}{(100 - x)^2 (200 + x)} =$$

$$= \frac{115\,602}{4{,}575\,T} - \frac{21{,}28}{4{,}575} + a \frac{M_0}{4{,}575}$$

Сравнение вычисленных таким путем $\lg K_p$ с опытными дает:

T°K	1000	1500	2000	2500	3000
$\lg K_{p\ \text{выч.}}$ . .	—20,18	—11,42	—7,18	—4,53	—2,99
$\lg K_{p\ \text{набл.}}$ . .	—20,11	—11,42	—7,04	—4,33	—3,00
$\lg K'_{p\ \text{выч.}}$ . .	—20,11	—11,50	—7,20	—4,66	—2,99

Для вычисления с применением (256 а) надо брать

$$\Delta a_0 = +6{,}24, \; \Delta a_1 = -3{,}688 \cdot 10^3, \; \Delta a_2 = -0{,}474 \cdot 10^6$$

что дает $\lg K'_{p\ \text{выч.}}$, почти совпадающие с $\lg K_{p\ \text{выч.}}$

Этот расчет полезно сравнить с точным (§ 290) и с приближенными по Нернсту (§ 297 и 299).

б) Реакция воздушного генератора

$$C_{\text{графит}} + CO_2 = 2CO$$

часто называемая реакцией Будуара, который впервые изучил ее экспериментально (1899).

Стандартные таблицы дают $\Delta H^0_{298} = -2 \cdot 26{,}393 + 94{,}030 = +41{,}244$ и $\Delta S^0_{298} = 2 \cdot 47{,}23 - 1{,}36 - 51{,}09 = +42{,}11$. Теплоемкость графита при высоких температурах хорошо передается формулой

$$C^0_p = 1{,}1 + 4{,}8 \cdot 10^{-3}\, T - 1{,}2 \cdot 10^{-6}\, T^2$$

что вместе с данными табл. 27 для CO и CO_2 дает

$$\Delta C^0_p = 2C^0_p\,(CO) - C^0_p\,(CO_2) - C^0_p\,(C) = 4{,}55 - 9{,}2 \cdot 10^{-3} T + 2{,}77 \cdot 10^{-6}\, T^2$$

Отсюда

$$\Delta C^0_{p300} = +2{,}04 \qquad \Delta C^0_{p600} = +0{,}03 \qquad \Delta C^0_{p1200} = +2{,}49$$

и

$$a_1 = +2{,}04 \qquad a_2 = +1{,}54 \qquad a_3 = +1{,}04 \qquad a_4 = +0{,}47 \qquad a_5 = -0{,}10$$

Если обозначить через x и $100-x$ проценты CO и CO_2 в равновесной смеси, то

$$\lg K_p = \lg \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}} = \lg P \frac{x^2}{100\,(100-x)} = -\frac{41244}{4{,}575\,T} + \frac{42{,}11}{4{,}575} + a\,\frac{M_n}{4{,}575}$$

В табл. 46 сравнены вычисленные этим путем $\lg K_p$ и x с точными их значениями, вычисляемыми из спектральных данных, вполне совпадающими с опытом. Так как величины a для этой реакции невелики, то первое приближение с $a=0$ дает также хорошие результаты ($\lg K'_{p\,\text{выч.}}$ и $x'_{\text{выч.}}$ в той же таблице).

Таблица 46

Приближенный расчет константы равновесия реакции

$C_{\text{графит}} + CO_2 = 2\,CO$

	Температура T°K					
	600	800	1000	1200	1500	2000
$\lg K_{\text{выч.}}$	−5,78	−1,98	0,31	1,73	3,27	4,72
$\lg K'_{\text{выч.}}$	−5,82	−2,06	0,19	1,67	3,19	4,70
$\lg K_{\text{набл.}}$	−5,741	−1,973	0,268	1,737	3,197	4,66
$x_{\text{выч.}}$	0,129	9,71	73,5	98,2	99,95	~100
$x'_{\text{выч.}}$	0,123	8,89	69,1	97,9	99,94	~100
$x_{\text{набл.}}$	0,135	9,78	72,0	98,4	99,94	~100

Величины x даны для $P=1$ *ат*. Как видно из расчетной формулы, величины x уменьшаются с ростом давления. Это находится в согласии с правилом § 267, так как реакция сопровождается увеличением объема ($\Delta\nu=+1$). При малых x (ниже $T=700$) можно принимать $100-x$ равным 100, и тогда $x=100\sqrt{K_p/P}$, т. е. содержание CO обратно пропорционально $\sqrt{P}$. При высоких T (>1200) величины x близки к единице и $100-x=P\cdot{}^1/_{100}K_p$ т. е. содержание CO_2 растет пропорционально давлению. Содержание CO при разных T для 0,01, 1 и 100 *ат* изображено на рис. 93 в виде трех изобар (кривые Будуара).

Эта реакция имеет огромное техническое значение. В воздушных газогенераторах углерод сгорает над колосниками до CO_2, который частично восстанавливается до CO при прохождении сквозь лежащие выше слои раскаленного угля. Как видно из расчета, содержание горючего CO в генераторном газе тем больше, чем выше температура. В доменной печи примерно тем же путем получается главное количество CO, необходимого для восстановления окислов железа и марганца из руд.

Сделанный выше расчет полезно сравнить с тем, который сделан в § 304 (точный расчет по стандартным данным) и в § 299 (второе приближение Нернста).

в) Реакция паровоздушного генератора

$$H_2O + CO = H_2 + CO_2$$

Стандартные таблицы дают: $\Delta H^0_{298}=-94{,}030+26{,}393+57{,}801=-9{,}836$ и $\Delta S^0_{298}=+51{,}09+31{,}23-47{,}23-45{,}10=-10{,}06$. Согласно табл. 27

$$\Delta C^0_p = C^0_p(H_2)+C^0_p(CO_2)-C^0_p(H_2O)-C^0_p(CO)=$$

$$=0{,}59+3{,}23\cdot 10^{-3}T-1{,}394\cdot 10^{-6}T^2$$

откуда

$$a_1=1{,}43 \qquad a_2=1{,}57 \qquad a_3=1{,}72 \qquad a_4=1{,}85 \qquad a_5=1{,}99$$

Если через x обозначить процент восстановившегося H_2O, а через a, b, c и d—начальные процентные содержания H_2, CO_2, H_2O и CO в смеси, то согласно § 266

$$\lg K_p = \lg\frac{p_{H_2}\cdot p_{CO_2}}{p_{H_2O}\cdot p_{CO}}=\frac{(a+x)(b+x)}{(c-x)(d-x)}=\frac{9336}{4{,}575\,T}-\frac{10{,}06}{4{,}575}+\sum a\frac{M_0}{4{,}575}$$

Вычисленные $\lg K_p$ сравнены в табл. 47 с теми, которые в полном согласии с опытными данными дают стандартные таблицы для разных температур (вычисленные из спектральных данных). Совпадение и в этом случае очень хорошее.

Для вычисления с помощью (256 а) надо брать

$$\Delta a_0=+0{,}59 \qquad \Delta a_1=+3{,}23\cdot 10^3 \qquad \Delta a_2=-1{,}394\cdot 10^6$$

что дает $\lg K'_{p\,\text{выч.}}$, почти совпадающие с $\lg K_{p\,\text{выч.}}$ (см. табл. 47).

Изменение давления не влияет на эту реакцию, так как она идет без изменения объема ($\Delta\nu=0$).

Таблица 47

Константа равновесия реакции $H_2O+CO=H_2+CO_2$

(приближенный расчет)

	Температура T °K					
	600	800	1000	1200	1500	2000
$\lg K_{p\ \text{выч.}}$	1,458	0,624	0,143	−0,147	−0,410	−0,675
$\lg K'_{p\ \text{выч.}}$	1,452	0,624	0,151	−0,146	−0 422	−0,657
$\lg K_{p\ \text{набл.}}$	1,433	0,615	0,147	−0,133	−0,430	−0,650

г) Диссоциация CO и CO_2. Для трех реакций диссоциации окислов углерода

$$\text{(I)}\quad CO_2=C+O_2 \qquad K_p^{I}=\frac{p_{O_2}}{p_{CO_2}}$$

$$\text{(II)}\quad 2CO=2C+O_2 \qquad K_p^{II}=\frac{p_{O_2}}{p_{CO}^2}$$

$$\text{(III)}\quad 2CO_2=2CO+O_2 \qquad K_p^{III}=\frac{p_{CO}^2\cdot p_{O_2}}{p_{CO_2}^2}$$

константы равновесия можно вычислить косвенным путем (§ 271) из констант равновесия рассмотренных выше реакций

$$\text{(IV)}\quad H_2O+CO=H_2+CO_2 \qquad K_p^{IV}=\frac{p_{H_2}\cdot p_{CO_2}}{p_{H_2O}\cdot p_{CO}}$$

$$\text{(V)}\quad 2H_2O=2H_2+O_2 \qquad K_p^{V}=\frac{p_{H_2}^2\cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2}$$

$$\text{(VI)}\quad C+CO_2=2CO \qquad K_p^{VI}=\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$$

Действительно:

$$\lg K_p^{I}=-2\lg K_p^{IV}+\lg K_p^{V}-\lg K_p^{VI}$$

$$\lg K_p^{II}=\lg K_p^{I}-\lg K_p^{VI}$$

$$\lg K_p^{III}=-2\lg K_p^{IV}+\lg K_p^{V}$$

В табл. 48 даны вычисленные этим путем $\lg K_p$ и сравнены для трех температур с точными $\lg K_p$, вычисляемыми из полных стандартных таблиц, составленных на основании спектральных данных. Эти $\lg K_p$ полностью совпадают с опытными для всех температур, для которых они имеются.

Таблица 48

Диссоциация CO и CO_2

Реакция		Температура T °K		
		1000	1500	2000
$CO_2 = C + O_2$	$\lg K^{I}_{p\,выч.}$	$-20,78$	$-13,87$	$-10,55$
	$\lg K^{I}_{p\,набл.}$	$-20,67$	$-13,76$	$-10,40$
	x_2 %	$2 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-9}$
$2CO = 2C + O_2$	$\lg K^{II}_{p\,выч.}$	$-21,09$	$-17,14$	$-15,27$
	$\lg K^{II}_{p\,набл.}$	$-20,94$	$-16,96$	$-15,06$
	x_1 %	$1 \cdot 10^{-19}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$9 \cdot 10^{-10}$
$2CO_2 = 2CO + O_2$	$\lg K^{III}_{p\,выч.}$	$-20,47$	$-10,60$	$-5,83$
	$\lg K^{III}_{p\,набл.}$	$-20,40$	$-10,56$	$-5,74$
	x_2 %	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	1,6

В таблице приведены также степени диссоциации CO (x_1) и CO_2 (x_2). Из этих данных видно, что диссоциация CO и CO_2 на элементы заметна лишь при очень высоких температурах, но диссоциация CO_2 на CO и O_2 уже при 2000° идет довольно далеко (1,6%).

д) Реакция синтеза аммиака

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

Стандартные таблицы дают: $\Delta H^0_{298} = -2 \cdot 11,040 = -22,080$ и $\Delta S^0_{298} = 2 \cdot 45,95 - 45,79 - 3 \cdot 31,23 = -47,58$. Согласно табл. 27

$$\Delta C^0_p = 2C^0_p(NH_3) - C^0_p(N_2) - 3C^0_p(H_2) = -15,10 + 15,915 \cdot 10^{-3}T - 4,020 \cdot 10^{-6}T^2$$

откуда $\Delta C^0_{p\,300} = -10,69$, $\Delta C^0_{p\,600} = -7,01$ и $a_3 = -8,85$. Таким образом

$$\lg K_p = \lg \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} \cdot p^3_{H_2}} \doteq \frac{22\,080}{4,575\,T} - \frac{47,58}{4,575} - 8,85\frac{M_0}{4,575}$$

(с этим a_3 формула пригодна в пределах 550—1100° K).

Для того чтобы можно было оценить роль последнего члена, в табл. 49 приведены величины каждого из слагаемых и вычисленные $\lg K_p$. Последние почти совпадают с теми, которые получаются из наиболее достоверных опытных данных для низких давлений. Первое приближение ($a=0$) уменьшило бы $\lg K_p$ на 0,5—0,8 единицы, или K_p в 3—6 раз.

Дальнейшие подробности этой технически важной реакции даны в § 267. О точном расчете см. § 290 и 307.

Таблица 49

Константа равновесия реакции $3H_2+N_2=2NH_3$
(при давлениях 1—30 *ат*; приближенный расчет)

	Температура T °К		
	673	773	873
$22\,080/4{,}575 \cdot T$	7,16	6,24	5,53
$-8{,}85 \cdot M_0/4{,}575$	0,49	0,66	0,85
$\lg K_p$ выч.	—3,72	—4,81	—5,71
$\lg K_p$ набл.	—3,78	—4,83	—5,66

309. Приближенное вычисление кривой давления пара. Метод, описанный в § 308, также хорошо применим к вычислению зависимости давления насыщенного пара жидкостей от температуры. Для этого надо в (255) лишь заменить $A=-\Delta\Phi_T^0$ на $RT\ln P$, где P—давление насыщенного пара при T, так как полезная работа испарения 1 моля жидкого или твердого вещества до стандартного давления $p^0=1$ *ат* равна $RT\ln\frac{P}{p}=RT\ln P$*. Таким образом, остается в силе выражение (256) с $K_p=P$, где ΔH_{298}^0 — теплота испарения и ΔS_{298}^0—увеличение энтропии при испарении при 25°С и 1 *ат*.

Например, для H_2O (ж)=H_2O (г) стандартные таблицы дают $\Delta H_{298}^0=-57{,}801+68{,}318=10{,}517$ и $\Delta S_{298}^0=45{,}10-10{,}71=+28{,}39$.

Таким образом

$$\lg P=-\frac{10\,517}{4{,}575\,T}+\frac{28{,}39}{4{,}575}+\frac{a\cdot M_0}{4{,}575}.$$

* Для получения полной максимальной работы — ΔF_T^0 надо было бы еще прибавить работу RT образования 1 моля пара при постоянном давлении.

Величину a проще всего найти, подставив общеизвестное значение $P=1$ при $T=373,15$, что дает $a_1=-10,5$ (из теплоемкостей: $\Delta C^0_{p300}=a_1=-10,1$, что мало изменяет результат).

Сравнение с опытными данными дает:

t°C	0	20	40	60	80	100
$P_{\text{выч.}}$, *мм* . . .	4,55	17,5	55,1	148	350	(760)
$P_{\text{набл.}}$, *мм* . . .	4,58	17,5	55,3	148	355	760

Этот способ имеет значительные преимущества перед приближенной формулой Нернста (§ 281), которая, требуя введения двух эмпирических констант, дает менее точные результаты.

ГЛАВА XIV

Статистика и термодинамика

А. Статистическое обоснование второго начала термодинамики

310. Макро- и микросистемы. Переменные, определяющие термодинамическое состояние тел (температура, давление, удельный или молярный объем), представляют собой усредненные величины для больших собраний беспорядочно движущихся частиц, из которых образованы все тела. Эти переменные теряют определенность и самый свой смысл в применении к отдельным изолированным частицам или к собраниям из небольшого их числа.

Например, температура газа измеряет среднюю величину кинетической энергии всех его молекул. Она остается постоянной (при неизменных внешних условиях) благодаря стационарности распределения по скоростям (§ 99), следующей из законов теории вероятностей, хотя отдельные молекулы всегда имеют разнообразные и быстро изменяющиеся скорости. Кинетическая энергия отдельной молекулы есть случайная величина, не находящаяся в непосредственной связи с ее средней величиной для всего собрания молекул, т. е. с тем, что называется температурой тела. Применение более строгого определения температуры, основанного на втором начале термодинамики (§ 240), приводит к таким же выводам, так как самое второе начало есть статистический закон, применимый лишь к собраниям из большого числа беспорядочно движущихся частиц (см. ниже).

Давление газа есть также статистическая величина, теряющая смысл в применении к изолированным молекулам. Оно измеряется средней величиной количества движения, приносимого ударами всех молекул о стенку сосуда. Эта величина остается постоянной в силу той же стационарности распределения по скоростям, но отдельная молекула может ударяться о стенку сосуда с любой произвольной скоростью и под любым произвольным углом.

Число молекул в единице объема, определяющее плотность, концентрацию или обратные им удельный и молярный объемы, также имеет определенную величину лишь для участков объема, содержащих достаточно большие количества молекул; отдельные молекулы при их беспорядочных движениях занимают любые положения и на каждую из них приходятся в разные моменты разные доли от всего объема газа или жидкости.

Термодинамические функции—энтропия и термодинамические потенциалы—определяются температурой, давлением и молярным объемом. Уже из одного этого ясно, что значения этих функций представляют собой такие же средние величины, теряющие смысл в применении к отдельным изолированным молекулам или к небольшим их собраниям. То же справедливо и для закона, управляющего изменением этих функций, т. е. для второго начала термодинамики.

Таким образом, термодинамические переменные и их функции описывают особые свойства, специфичные для коллективов из большого числа беспорядочно движущихся частиц и не присущие отдельным членам таких коллективов*.

Движение одной изолированной молекулы можно описывать обычными законами механики, получая при этом точные и однозначные результаты**. Труднее это сделать для системы из двух взаимодействующих молекул. С каждой новой молекулой затруднения быстро возрастают и становятся непреодолимыми уже при небольшом их числе. В достаточно большом коллективе из молекул движение каждой из них продолжает строго подчиняться законам механики, но общий результат не может быть ими предсказан, так как он зависит от огромного числа не учитываемых и не контролируемых факторов. Их сложное взаимодействие обусловливает ту кажущуюся произвольность движений, которую на обычном языке называют случайностью. Однако в таком коллективе появляются новые, специфичные для него свойства (новые качества), изучение которых должно итти иным путем, чем в механике. Для этого служит теория вероятностей, дающая статистические закономерности, свойственные коллективам***. Описание таких коллективов одними лишь законами механики невозможно не только из-за сложности такого описания, но и принципиально, и от него нужно отказаться. Наоборот, дополнение механики законами теории вероятностей, составляющее предмет *статистической механики*, позволяет правильно и однозначно решать рассматриваемые задачи несмотря на кажущуюся их сложность.

Статистическая механика тесно связана с обыкновенной механикой, но принципиально отличается от нее тем, что изучение

---

* Можно, однако, говорить о температуре, давлении, молярном объеме и т. д. отдельной молекулы, если она не изолирована от коллектива и если рассматривать для нее средние значения за достаточно длительный промежуток времени (см. сноску к стр. 446).

** Вопрос о природе и законах сил, входящих в уравнения движения, а также об ограничениях в точности механического описания движений, вносимых квантовой механикой, оставляется здесь в стороне.

*** На языке механики это означает, что уравнения движения остаются в силе, но необходимые для их решения начальные условия остаются неопределенными и должны быть заданы немеханическим путем.

поведения каждой отдельной частицы заменяется в ней статистическим изучением поведения совокупности из большого числа независимо движущихся частиц.

Таким образом, тело, состоящее из большого числа молекул, можно рассматривать с двух точек зрения: *микроскопической* и *макроскопической*. В первом случае мы следим за поведением каждой отдельной молекулы, рассматривая тело как *микросистему* из таких отдельных молекул. Во втором случае нам нет дела до поведения отдельных молекул и мы рассматриваем лишь суммарный результат в виде таких доступных непосредственному наблюдению и измерению величин, как температура, давление и другие физико-химические статистические признаки. В этом случае рассматриваемое тело называется *макросистемой*. Ниже будет показано, что каждой макросистеме отвечает совокупность большого числа микросистем.

Макроскопическая точка зрения справедлива лишь в тех пределах, в которых применимы законы теории вероятностей. Для одной или нескольких молекул она не только бесполезна, но и неправильна. Чем больше число молекул, тем достовернее применение к их совокупности теории вероятностей. Действительно, один из основных законов последней, закон больших чисел, говорит, что точность ее выводов растет с числом случаев или с числом членов коллектива и что в пределе бесконечно большого числа случаев эти выводы стремятся к абсолютной достоверности. Такой предел достигается уже при крайне малых количествах вещества, так как даже 1 *мг* его содержит огромное количество молекул, порядка 10^{15}. Известно, что в обыкновенной статистике выводы из теории вероятностей не внушают никаких сомнений при применении ее к значительно меньшим коллективам, например к населению какой-либо страны (число порядка 10^6—10^8) или даже большого города.

Другим условием применимости теории вероятностей является независимость событий или в рассматриваемом случае независимость движений молекул друг от друга, приводящая к беспорядочности этих движений. В § 95 уже подчеркивалось, что эта беспорядочность лежит в основе кинетической теории газов, представляющей собой частный и наиболее элементарный случай применения статистической механики. Если, например, газ течет в определенном направлении под влиянием внешней направленной силы, то это не устраняет беспорядочности движений молекул, а лишь добавляет дополнительное слагаемое, которое может быть определено механическим путем.

Переходя к связи между статистической механикой и термодинамикой, надо различать *макросостояние* (или термодинамическое состояние), задаваемое температурой, давлением и молярным объемом, от *микросостояния*, задаваемого положением,

Таблица 50

Возможное распределение трех молекул *1*, *2* и *3* по трем частям *А*, *В* и *С* объема

А	*В*	*С*
1	*2*	*3*
1	*3*	*2*
2	*1*	*3*
2	*3*	*1*
3	*1*	*2*
3	*2*	*1*
1,2	*3*	—
1,2	—	*3*
1,3	*2*	—
1,3	—	*2*
2,3	*1*	—
2,3	—	*1*
—	*1,2*	*3*
3	*1,2*	—
—	*1,3*	*2*
2	*1,3*	—
—	*2,3*	*1*
1	*2,3*	—
3	—	*1,2*
—	*3*	*1,2*
2	—	*1,3*
—	*2*	*1,3*
1	—	*2,3*
—	*1*	*2,3*
1, 2, 3	—	—
—	*1, 2, 3*	—
—	—	*1, 2, 3*

скоростью и направлением движения каждой отдельной частицы тела. Ближайшая наша задача заключается в разыскании связи между обеими точками зрения на одну и ту же систему.

311. Термодинамическая вероятность. Одно и то же макросостояние может быть реализовано рядом разных микросостояний. Это можно пояснить на простом примере системы из трех молекул *1*, *2* и *3*, беспорядочно движущихся в сосуде, мысленно разделенном на три равные отделения *А*, *В* и *С*. В каждый данный момент любая из трех молекул может находиться в любом из трех отделений сосуда. Всего возможно 27 разных размещений, приведенных в табл. 50, где цифрами обозначены номера молекул, находящихся в каждом отделении сосуда. Эти размещения отвечают 27 разным микросостояниям. Если бы можно было наблюдать мгновенные положения молекул, то при большом числе наблюдений каждое из 27 размещений встречалось бы в среднем одинаково часто, так как движение молекул совершенно беспорядочно и поэтому все размещения *равновероятны*. Эта важная предпосылка лежит в основе классической статистической механики*, составляя ее специфическую особенность.

* Она тесно связана с так называемой эргодической гипотезой Больцмана, к которой приходится прибегать при строгом построении статистической механики. В элементарной форме сущность этой гипотезы сводится к тому, что каждое из всех возможных микросостояний системы рано или поздно ею реализуется и что мгновенные средние статистические величины для всех частиц коллектива совпадают со средними по времени для каждой частицы в этом коллективе (при постоянных внешних условиях). Эргодическая гипотеза была предметом обширной математической и философской дискуссии. Правильность ее может быть доказана лишь совпадением выводов из нее, т. е. из классической статистической механики, с опытом.

Таблица 51

Числа микросостояний W, возможных для разных распределений трех молекул по трем частям A, B и C объема

Классическая статистика

A	1	2	2	0	0	1	1	3	0	0
B	1	0	1	1	2	0	2	0	3	0
C	1	1	0	2	1	2	0	0	0	3
W	6	3	3	3	3	3	3	1	1	1

Переходя от микроскопической к макроскопической точке зрения, уже нельзя ни наблюдать положения отдельных молекул, ни различать их по номерам. О распределении молекул остается судить лишь по плотности газа в каждом участке сосуда, пропорциональной числу молекул, находящихся в этом участке*. Разных макросостояний, различающихся количеством молекул в каждом участке, возможно 10. Они представлены в табл. 51, где каждому вертикальному столбцу соответствует одно макросостояние и цифры обозначают уже не номера молекул, а их количество в каждом участке. Первое макросостояние с одинаковыми плотностями во всех трех участках сосуда можно реализовать шестью разными микросостояниями, перечисленными в первых шести строках табл. 50. Второе макросостояние с отношением плотностей 2 : 0 : 1 можно реализовать тремя разными микросостояниями, а последнее макросостояние со всеми тремя молекулами в отделении C сосуда—лишь одним. Так как все микросостояния равновероятны, то первое будет наблюдаться в 6 раз чаще, а второе в 3 раза чаще, чем последнее. Таким образом, *число W микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, есть мера вероятности последнего.* В этом смысле можно говорить о вероятности того или другого термодинамического состояния тела.

Число W (число микросостояний или, как иногда говорят, число комплексий) называют *термодинамической вероятностью* данного макросостояния. Это, очевидно, целое положительное число в отличие от математической вероятности, представляющей собой правильную положительную дробь с числом благоприятных случаев в числителе и числом всех возможных случаев в знаменателе.

* То, что статистическая механика неприменима к такому малому коллективу, как три молекулы, не существенно для дальнейшего.

В рассматриваемом примере математическая вероятность получается делением числа W на общее возможное число микросостояний, т. е. на 27. В примере табл. 51 термодинамические вероятности макросостояний равны 6, 3 и 1, а их математические вероятности: $^6/_{27}$, $^3/_{27}$ и $^1/_{27}$.

При трех молекулах равномерное распределение (первое макросостояние) в 6 раз вероятнее наиболее неравномерного (последние три макросостояния со всеми тремя молекулами в одном из отделений сосуда). При 9 молекулах оба крайних случая различаются значительно сильнее: равномерное распределение в 1680 раз более вероятно, чем самое неравномерное. Для 15 молекул это отношение вероятностей уже равно 7 567 506 : 1 и оно очень быстро растет с увеличением числа молекул. Поэтому газ, изолированный от внешних воздействий, равномерно заполняет весь объем, и ничтожные различия в плотностях могут быть обнаружены лишь специальными методами и лишь между очень малыми участками его объема. Такие различия называются *флуктуациями* и имеют большое значение для объяснения некоторых явлений (см., например, § 111).

Увеличение размеров флуктуаций плотностей с уменьшением объемных участков можно иллюстрировать следующим примером. Пусть поле в 1000 *га* равномерно заполнено N колосьями. Число колосьев в каждом заданном гектаре отличается от 0,001 N на небольшую долю процента. Это различие между средним и действительным числом колосьев будет значительно больше в 1 $м^2$, еще гораздо больше в 1 $дм^2$ и настолько большим в 1 $см^2$, что ни о каком предсказании числа колосьев в некотором данном квадратном сантиметре не может быть речи.

Простой расчет показывает, что если в 1 $см^3$ объема газа выделить участок в 1 $мм^3$, то математическая вероятность найти в нем плотность в 2 раза меньшую, чем во всем объеме, равна $1/n$, где n имеет сто миллионов значащих цифр. Для различия плотностей в 0,01% величина n все еще равна 10^{60}, так что и такие малые различия практически не наблюдаются.

Можно вычислить, что математическая вероятность нахождения всех молекул 1 $см^3$ газа в одной половине этого объема равна $1 : 10^{10^{10}}$. Для написания этого числа цифрами шириной в 4 *мм* нужна полоса бумаги, опоясывающая земной шар. Такая малая вероятность практически совпадает с безусловной невозможностью.

Непосредственный подсчет термодинамической вероятности W при большом числе молекул представляет собой трудную и утомительную задачу. Вместо этого можно пользоваться формулой, выводимой в комбинаторной алгебре,

$$W = \frac{N!}{N_1!\,N_2!\ldots N_k!} \tag{257}$$

где N—общее число молекул, размещенных по k отделениям (ячейкам) объема, так что в первом, втором, третьем и т. д. отделениях находятся N_1, N_2, N_3 и т. д. молекул. Знак факториала (!) обозначает произведение $x! = x(x-1)(x-2)\ldots\ 3\cdot2\cdot1$, причем по

смыслу вывода формулы (257) надо считать $0!=1$. На примере табл. 50, где $N=3$ и $k=3$, легко убедиться в совпадении прямого подсчета с вычислением из (257).

Вычисление факториалов путем умножений также мало удобно. При достаточно больших W можно пользоваться приближенной формулой Стирлинга

$$\ln(x!)=x\ln x-x$$

что дает:

$$\ln W=\ln(N!)-\sum\ln(N_i!)=$$
$$=N\ln N-N-(\sum N_i\cdot\ln N_i-\sum N_i)=N\ln N-\sum N_i\cdot\ln N_i \quad (258)$$

так как $\sum N_i=N$.

Наименьшую вероятность имеет наиболее неравномерное распределение, когда все N молекул находятся в одном участке объема, например в первом. Тогда $N_1=N$, $N_2=N_3=\ldots=0$ и $W=N!/N!=1$.

Наибольшую вероятность имеет наиболее равномерное распределение, когда в каждом участке объема находится равное число молекул. Если число участков равно k, то в каждом из них находится N/k молекул, т. е. $N_1=N_2=N_3=\ldots=N/k$ и

$$W=\frac{N!}{\left(\frac{N}{k}!\right)^k} \quad (257a)$$

Действительно это выражение равно максимуму выражения (257) при заданном N, что можно найти обычными методами или подтвердить числовыми примерами.

Только что рассмотренная простейшая задача о наиболее вероятном распределении беспорядочно движущихся молекул привела к тривиальному результату: самое равномерное распределение наиболее вероятно, а самое неравномерное наименее вероятно. Это можно было предсказать и без расчета, так как все участки объема совершенно равноценны. Более интересные задачи связаны с распределением молекул по скоростям или по энергиям.

Пусть, например, молекулы могут иметь энергии ε_1, $\varepsilon_2, \ldots$, ε и пусть некоторому макросостоянию соответствует N_1 молекул с энергией ε_1, N_2 молекул с энергией ε_2 и т. д. Оно может быть реализовано рядом различных микросостояний, так как каждая перестановка двух молекул между двумя группами (но не в пределах одной группы) дает новое микросостояние, но не изменяет макросостояния, для которого номера молекул в каждой группе несущественны, а имеет значение лишь их количество. Если все микросостояния равновероятны, как принимается в классической статистике, то их число W, равное термодинамической вероятности данного макросостояния, определяется выражением (257). В этой

задаче, конечно, молекулы различаются по их энергиям, а не по положениям в пространстве. Наиболее вероятное распределение отвечает максимуму W при заданных внешних условиях, что приводит, как будет дальше показано (§ 314), к формуле распределения энергии Больцмана.

Для нахождения распределения молекул по скоростям поступают таким же образом, разбивая молекулы на группы по величинам слагаемых их скоростей. Это приводит для наиболее вероятного распределения к формуле распределения скоростей Максвелла, выведенной в § 99 несколько иным путем.

Следует отметить, что наиболее вероятному распределению по скоростям или по энергиям вовсе не отвечает одинаковое число молекул в каждом участке скоростей или энергий, как это имело место выше для распределения по участкам объема.

В более общей и строгой форме эти задачи разрешаются в статистической механике следующим путем. Мгновенное состояние молекулы однозначно определяется 6 координатами: тремя координатами положения x, y и z и тремя компонентами импульса: $p_x = m\dot{x}$, $p_y = m\dot{y}$ и $p_z = m\dot{z}$ (где m—масса, $\dot{x}$, $\dot{y}$ и $\dot{z}$ компоненты скорости). Это мгновенное состояние отвечает точке в шестимерном *фазовом пространстве* объемов-импульсов. Затем это пространство разбивают на ячейки (в классической статистике—на равновеликие) объема $d\tau = dp_x\, dp_y\, dp_z\, dx\, dy\, dz$ и находят число N_i молекул в каждой i-той ячейке. Вероятность данного макросостояния с заданными $N_1, N_2, \ldots, N_k$ определяется снова выражением (257). Максимум его отвечает наиболее вероятному распределению по объемам, скоростям и энергиям.

В результате вычислений оказывается, что распределение по скоростям совпадает с формулами Максвелла, а распределение по энергиям таково, что числа N_i пропорциональны фактору Больцмана

$$e^{-\varepsilon/kT}$$

Величина ячейки $d\tau$ может быть выбрана произвольной и на результат не влияет, так как $d\tau$ затем выпадает из расчета. Однако в дальнейшем при статистическом расчете энтропии (см. ниже) эта неопределенность делает неопределенной также величину нулевой энтропии S_0 и не может быть устранена методами классической статистики. В квантовой статистике принимают $d\tau = h^3$, что устраняет неопределенность в S_0. Это допущение, сделанное Планком (1900), отвечает соотношению неопределенности (17), согласно которому точность произведения $xp_x \cdot yp_y \cdot zp_z$ не может быть больше h^3, и поэтому нет смысла дробить фазовое простанство на ячейки меньших размеров.

Еще более общие методы решения статистических задач, рассматривающие одновременно всю совокупность молекул, были развиты Гиббсом и др.*.

312. Энтропия и вероятность. Выше был рассмотрен с статистической точки зрения вопрос о наиболее вероятном распре-

* Эти методы и основы статистической механики можно найти в следующих книгах: М. А. Леонтович, Статистическая физика, 1944; Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, 1940; Дж. В. Гиббс, Основные принципы статистической механики, 1946; К. Шефер, Теория теплоты, том II, 1933; Дж. Райс, Статистическая физика, 1934. Анализ принципиальных основ статистической физики дан в книге М. Планка, Теория теплоты.

делении молекул в объеме. Этот же вопрос можно рассмотреть также с термодинамической точки зрения. Расширение газа и равномерное заполнение им всего объема сосуда есть процесс необратимый, протекающий самопроизвольно, так как он сопровождается увеличением энтропии*. Только что было показано, что этот же процесс сопровождается увеличением вероятности W состояния. Рассматривая другие термодинамические процессы одновременно с макроскопической и микроскопической точек зрения, можно установить, хотя и не всегда столь просто, как в разобранном примере, что все необратимые процессы, идущие с увеличением энтропии системы, идут вместе с этим и с увеличением вероятности ее состояния. Это приводит к одному из фундаментальных принципов современной физики, открытому Больцманом: *энтропия системы есть функция вероятности ее состояния*

$$S = f(W) \tag{259}$$

Вид этой функции легко найти. Для этого рассмотрим две термодинамические системы с энтропиями и вероятностями S_1, W_1 и S_2, W_2, сначала каждую отдельно, а затем в их совокупности, причем энтропия и вероятность такой совокупной системы равны S и W.

Согласно (259)

$$S_1 = f(W_1) \qquad S_2 = f(W_2) \qquad S = f(W) \tag{a}$$

Из определения энтропии следует, что она является аддитивной функцией, т. е. что энтропия сложной системы равна сумме энтропий ее частей. Согласно известному правилу теории вероятностей вероятность одновременного наступления двух независимых событий равна произведению вероятностей каждого из них. Таким образом

$$S = S_1 + S_2 \qquad W = W_1 W_2 \tag{b}$$

Единственная функция, одновременно удовлетворяющая пяти условиям (a) и (b), есть

$$S = k \ln W \tag{260}$$

где k—постоянная величина. Действительно, подставляя ее в (a) и (b), находим: $S_1 = k \ln W_1$, $S_2 = k \ln W_2$ и

$$S = S_1 + S_2 = k \ln W_1 W_2 = k \ln W$$

Мы пришли, таким образом, к основному закону статистической термодинамики: *энтропия системы пропорциональна логарифму вероятности ее состояния.*

---

* Например, согласно (157), для идеального газа $S = S_0 + C_v \ln T + R \ln v$, так что с увеличением объема v увеличивается также энтропия S.

Коэфициент пропорциональности k есть, очевидно, универсальная постоянная, так как любые термодинамические системы могут быть комбинированы друг с другом с сохранением в силе соотношения (260) и поэтому для всех этих комбинаций величина k остается одной и той же. Простой расчет (см. ниже) показывает, что k — это уже знакомая нам *постоянная Больцмана* (§ 97).

Задача статистической механики в применении к термодинамике заключается в вычислении энтропии и других термодинамических функций через вероятность W, т. е. статистическим путем. Последнее всегда возможно, если имеются достаточно полные данные о строении атомов и молекул рассматриваемых веществ и о характере их связи между собой. Таким путем вычисление термодинамических функций, а вместе с ними и констант равновесия и т. д. может быть доведено до конкретных числовых результатов. Одной лишь «чистой» термодинамики для этого было бы недостаточно, так как последняя ограничивается макроскопической точкой зрения и не имеет дела со специфическими различиями в строении и характере связей атомов и молекул. Поэтому в термодинамические уравнения входят коэфициенты, числовые значения которых не могут быть найдены одним лишь термодинамическим путем. Исключительная плодотворность применения статистического метода к термодинамике будет показана ниже в § 318—323.

Для нахождения величины k можно воспользоваться, как указывалось, любым примером. Проще всего вернуться к распределению молекул газа по трем равным участкам A, B и C объема V. В отличие от § 311, где эта задача была рассмотрена для трех молекул, рассмотрим ее здесь для всех N_0 (постоянная Авогадро) молекул одного моля газа.

В состоянии *1* все молекулы сосредоточены в одном участке объема $V/3$, например в участке A. Для этого состояния согласно (157) энтропия

$$S_1 = S_0 + f(T) + R \ln \frac{V}{3}$$

и согласно (257) вероятность $W_1 = 1$ или $\ln W_1 = 0$. В состоянии *2* молекулы равномерно распределены по всему объему V. Для него энтропия

$$S_2 = S_0 + f(T) + R \ln V$$

и согласно (257а) вероятность $W_2 = \frac{N_0!}{\left(\frac{N_0}{3}!\right)^3}$ или, логарифмируя и применяя формулу (258) Стирлинга

$$\ln W_2 = N_0 \ln N_0 - 3\left(\frac{N_0}{3} \cdot \ln \frac{N_0}{3}\right) = N_0 \ln 3$$

Согласно (260) при переходе из состояния *1* в состояние *2* изменение энтропии связано с изменением вероятности соотношением

$$S_2 - S_1 = k(\ln W_2 - \ln W_1)$$

но

$$S_2 - S_1 = R \ln 3 \quad \text{и} \quad \ln W_2 - \ln W_1 = N_0 \ln 3$$

откуда

$$k = \frac{R}{N_0} \quad \text{(постоянная Больцмана)}$$

313. Второе начало термодинамики со статистической точки зрения. Одна из наиболее общих формулировок второго начала термодинамики, как было показано в § 252, заключается в том, что все самопроизвольные процессы в изолированных термодинамических системах идут с увеличением энтропии. Согласно (260) увеличение энтропии сопровождается увеличением вероятности состояния. Это приводит к новой наглядной и почти самоочевидной формулировке второго начала: *каждая предоставленная самой себе изолированная система стремится перейти в наиболее вероятное состояние* и все самопроизвольные изменения в ней идут в направлении увеличения ее вероятности.

Короче, приведенная ранее (§ 253) формулировка второго начала, согласно которой энтропия изолированной системы стремится к максимуму, совершенно эквивалентна следующей: *термодинамическая вероятность изолированной системы стремится к максимуму.*

Когда максимум энтропии достигнут, система приходит в состояние термодинамического равновесия, математическое условие которого $\delta(S)_{U,v} = 0$. Это условие равновесия тождественно следующему:

$$\delta(W)_{U,v} = 0 \tag{261}$$

термодинамическому равновесию соответствует максимум вероятности.

Обратимыми будут те процессы, которые проходят через непрерывный ряд равновероятных состояний.

Любую задачу о термодинамическом равновесии можно решать путем нахождения максимума вероятности W при условии постоянства общей энергии U и числа частиц N. Однако этот путь сложнее тех, которые обычно применяются в термодинамике (нахождение максимума энтропии или минимума термодинамических потенциалов). К нему необходимо прибегать лишь для решения некоторых общих задач (см., например, § 314) и в специальных случаях.

Статистическое рассмотрение позволяет более ясно установить границы применимости второго начала термодинамики. Это — вероятностный закон, справедливый в тех границах, в которых применима теория вероятностей. Для одной или нескольких

частиц второе начало неприменимо, и можно наблюдать прямое его нарушение в таких системах. Например, маленькая взвешенная в жидкости коллоидная частица испытывает беспорядочные удары молекул жидкости и из-за малого их числа в единицу времени они друг друга не компенсируют. В результате этого можно наблюдать под микроскопом непрерывные зигзагообразные движения такой частицы (*броуновское движение*). Эти движения спонтанны, никогда не прекращаются и не связаны с внешними причинами, осуществляя запрещенный вторым началом вечный двигатель второго рода. Однако для многих таких частиц вступают в силу законы коллектива, и в полном согласии со вторым началом совокупность их не может дать никакой полезной работы, так как, в среднем, беспорядочные движения в разных направлениях друг друга достаточно точно компенсируют. Из примеров, приведенных в § 311, видно, что даже в очень маленьких телах имеется достаточно много молекул, чтобы считать отступления от статистических закономерностей и от второго начала термодинамики неощутимыми. Такие отступления можно с полным правом считать совершенно невозможными*.

Таким образом, хотя законы статистики дают не абсолютно достоверные, а лишь наиболее вероятные результаты, второе начало термодинамики остается совершенно точным законом, если не выходить за рамки его применимости.

Все упорядоченные движения не могут быть предметом статистического рассмотрения, так как статистика применима лишь к большим коллективам из беспорядочно движущихся частиц. Поэтому механика и электродинамика в их классической форме не могут быть предметами применения второго начала. Лишь тогда, когда в механических, электрических или оптических явлениях играют роль беспорядочные движения в виде тепловых процессов, последние составляют предмет термодинамического рассмотрения.

Статистическое рассмотрение проблемы второго начала дает конкретное содержание понятию энтропии, остающейся в рамках одной лишь термодинамики довольно абстрактной функцией, введение которой в термодинамику производит, без такого рассмотрения, впечатление лишь искусственного математического приема. На самом же деле энтропия имеет вполне реальное физическое содержание: это мера вероятности термодинамического состояния тел и систем.

На первый взгляд кажется, что второе начало термодинамики было доказано в § 311 на примере распределения молекул газа по объему, где тре-

---

* Конечно, до тех пор, пока мы продолжаем стоять на макроскопической точке зрения и не рассматриваем специальных условий, обнаруживающих флуктуации.

буемое вторым началом равномерное распределение автоматически вытекает из законов теории вероятностей. Однако на самом деле этот и ему подобные примеры ни в коем случае не опровергают высказанного в § 231 положения о недоказуемости второго начала никакими иными путями, кроме основанных на опытном изучении тепловых явлений. Автоматизм статистического доказательства равномерного распределения газа по объему лишь кажущийся: для этого нужно было постулировать равновероятность всех микросостояний, что не только не является априорной истиной, но, наоборот, во многих случаях представляет собой лишь разумное и достаточно пригодное приближение к более общей квантовой статистике с разновероятными микросостояниями. Справедливость этого положения может быть обоснована лишь совпадением теории с опытом, точно так же, как такая опытная база нужна для обоснования постулата о невозможности самопроизвольного перехода теплоты от менее теплого к более теплому телу.

314. Формула распределения энергии. Пусть изолированный объем содержит N молекул газа, из которых N_1 молекул имеют энергию ε_1, N_2 молекул имеют энергию ε_2 и т. д. Надо найти наиболее вероятное распределение молекул по энергиям, т. е. числа N_1, $N_2, \ldots$, когда газ находится в термодинамическом равновесии.

Каждое распределение представляет собой некоторое макросостояние, которое может быть реализовано рядом разных микросостояний, отличающихся номерами молекул, образующих группы N_1, $N_2, \ldots$

Число W таких микросостояний равно термодинамической вероятности данного распределения и может быть найдено из соотношения (257). Согласно § 313 термодинамическому равновесию отвечает наиболее вероятное макросостояние, так что для решения задачи надо найти те N_1, $N_2, \ldots$, которые обращают W в максимум. На основании (260) вместо этого можно искать максимум энтропии, т. е. те $N_1, N_2, \ldots$, которые удовлетворяют условию

$$\delta S = 0 \tag{a}$$

для изолированной системы, в которой общее число молекул N и общая энергия* U остаются постоянными:

$$\sum N_i = N = \text{const} \quad \text{и} \quad \sum N_i \varepsilon_i = U = \text{const} \tag{b}$$

где суммирование распространено на все возможные ε_i от нуля до бесконечности и на все соответствующие им N_i.

Решение этой задачи, подробности которого приведены ниже, имеет вид

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\varepsilon_i/kT} \tag{262}$$

* В отличие от § 100 энергия здесь и ниже обозначается буквой U (а не E) для согласования с принятыми в термодинамике обозначениями.

где N—общее число молекул, N_i—число молекул с энергией ε_i, k—постоянная Больцмана и

$$Z=\sum e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (263)$$

статистическая сумма (или сумма состояний, функция распределения), в которой суммирование также распространено на все возможные ε_i от нуля до бесконечности. Выражение (263) непосредственно следует из очевидного условия: $\sum N_i=N$.

Соотношение (262) представляет собой один из случаев распределения энергии Больцмана для дискретных квантовых уровней энергии (см. также § 100); оно служит основой многих важных выводов.

Формула распределения энергии Больцмана (262) получается следующим путем. Вводя (258) в (260), получаем:

$$S=kN\ln N-k\sum N_i\ln N_i \quad (c)$$

Как только что указывалось, задача сводится к нахождению тех $N_1, N_2, \ldots$, которые обращают S в максимум при заданных постоянных N и U. Иначе говоря, надо совместно решить три уравнения (a) и (b). Варьирование* (b) дает, принимая во внимание, что все ε_i заданы и что $\delta(\mathrm{const})=0$:

$$\delta N=\sum\delta N_i=0 \quad \text{и} \quad \delta U=\sum N_i\,\delta\varepsilon_i+\sum\varepsilon_i\,\delta N_i=\sum\varepsilon_i\,\delta N_i=0$$

Варьирование (c) и приравнивание вариации нулю (условие максимума) дает:

$$\delta S=\delta(kN\ln N)-k\sum\delta N_i-k\sum\ln N_i\cdot\delta N_i=-k\sum\ln N_i\cdot\delta N_i=0$$

Таким образом, рассматриваемая задача превращается в совместное решение трех уравнений:

$$\sum\ln N_i\cdot\delta N_i=0 \qquad \sum\delta N_i=0 \qquad \sum\varepsilon_i\,\delta N_i=0$$

Для этого умножим второе уравнение на λ, третье на μ и сложим их с первым (метод неопределенных множителей Лагранжа):

$$\sum(\ln N_i+\lambda+\mu\varepsilon_i)\,\delta N_i=0$$

Согласно правилам вариационного исчисления не только вся сумма, но и каждый множитель перед δN_1, $\delta N_2, \ldots$ равен нулю. Итак

$$\ln N_1+\lambda+\mu\varepsilon_1=0 \qquad \ln N_2+\lambda+\mu\varepsilon_2=0$$

или, потенцируя:

$$N_i=e^{-\lambda}\cdot e^{-\mu\varepsilon_i} \qquad (i=1,2,3,\ldots) \quad (d)$$

Множитель λ может быть найден из первого условия (b). Подставляя в него (d), находим

$$\sum N_i=e^{-\lambda}\sum e^{-\mu\varepsilon_i}=N$$

---

* Варьирование производится по тем же правилам, что и диференцирование.

откуда, обозначая сокращенно $\Sigma e^{-\mu\varepsilon_i} = Z$

$$e^{-\lambda} = \frac{N}{Z}$$

что с (d), (c) и (b) дает:

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\mu\varepsilon_i} \tag{e}$$

$$U = \sum N_i \varepsilon_i = \frac{N}{Z} \sum \varepsilon_i e^{-\mu\varepsilon_i} \tag{f}$$

$$S = kN \ln N - k \sum N_i \ln N_i = k \sum N_i \ln \frac{N}{N_i} = k \sum N_i \ln Z e^{\mu\varepsilon_i} =$$

$$= k \sum N_i (\ln Z + \mu\varepsilon_i) = kN \ln Z + k\mu U \tag{g}$$

Для нахождения множителя μ воспользуемся соотношением (161), которое может быть переписано в следующем тождественном виде:

$$\frac{\partial S}{\partial \mu} : \frac{\partial U}{\partial \mu} = \frac{1}{T} \tag{h}$$

Из (g) следует:

$$\frac{\partial S}{\partial \mu} = \frac{kN}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \mu} + kU + k\mu \frac{\partial U}{\partial \mu} = k\mu \frac{\partial U}{\partial \mu}$$

так как $Z = \Sigma e^{-\mu\varepsilon i}$ и

$$\frac{\partial Z}{\partial \mu} = -\sum \varepsilon_i e^{-\mu\varepsilon_i} \quad \text{и} \quad \frac{kN}{Z_i} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \mu} = -\frac{kN}{Z} \sum \varepsilon_i e^{-\mu\varepsilon_i} = -kU$$

Таким образом

$$\frac{\partial S}{\partial \mu} : \frac{\partial U}{\partial \mu} = k\mu$$

или, сравнивая с (h)

$$\mu = \frac{1}{kT}$$

Окончательно:

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\varepsilon_i/kT} \tag{262}$$

$$S = kN \ln Z + \frac{U}{T} \tag{264}$$

где

$$Z = \sum e^{-\varepsilon_i/kT} \tag{263}$$

Эти выражения одинаково применимы как в излагаемой здесь классической статистике (равновероятность всех микросостояний), так и в кратко рассматриваемой ниже квантовой статистике, где одно и то же энергетическое состояние ε_i (или ряд состояний, энергетически достаточно близких для того, чтобы их можно было считать тождественными) может быть реализовано g_i разными комбинациями квантовых чисел. В этом случае для числа W микросостояний надо вместо (257) пользоваться выражением

$$W = g_1^{N_1} g_2^{N_2} \ldots g_k^{N_k} \frac{N!}{N_1!\, N_2! \ldots N_k!} \tag{265}$$

Повторяя тот же расчет, как и выше, мы получим

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad (266)$$

где

$$Z = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad (267)$$

Величины g_i называют *априорными вероятностями* или *статистическими весами* i-ых энергетических состояний (соответствующих энергии ε_i). Подробнее о них сказано в § 319.

В классической статистике, где все микросостояния равновероятны, $g_1 = g_2 = \ldots = g_k$ и выражение (266) совпадает с (262), а (265) с (257).

Если, как это отвечает классическим представлениям, величина энергии может изменяться непрерывно, то надо заменить все N_i на dN_i—число молекул, имеющих энергию от ε_i до $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$. Это ведет вместо (262) к выражению

$$dN_i = ANe^{-\varepsilon_i/kT} \cdot d\varepsilon_i$$

Вообще A есть функция энергии, но, как указывалось в § 100, в том частном случае, когда энергия молекул может быть представлена в виде двух квадратичных членов и не зависит от положения этих молекул в объеме, $A = 1/kT$, т. е. не зависит от энергии.

315. Квантовая статистика Бозе-Эйнштейна*. Рассмотренная выше классическая статистика Максвелла-Больцмана с ее разнообразными применениями строится на допущении о различимости частиц и, следовательно, о возможности снабдить их индивидуальными номерами. Частица № 1 не одно и то же, что тождественная ей частица № 2, и перемена их местами между двумя энергетическими ячейками (но не в пределах одной ячейки) дает новое микросостояние. Возникающие при таких обменах местами новые микросостояния охватываются формулой (257) и учитывались в § 311 при подсчетах термодинамических вероятностей W.

Таблица 52

Числа микросостояний W, возможных для распределения трех молекул по трем частям (A, B и C) объема

Квантовая статистика

	Статистика Бозе-Эйнштейна										Статистика Ферми-Дирака	
A	*	**	**	—	—	*	*	***	—	—	A	*
B	*	—	*	*	**	—	**	—	***	—	B	*
C	*	*	—	**	*	**	—	—	—	***	C	*
W	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	W	1

* К этому и следующему параграфу см. литературу, указанную на стр. 450, а также Л. Бриллюэн, Квантовая статистика, 1935; Э. Ферми, Молекулы и кристаллы, 1947.

Такая индивидуализация тождественных частиц представляет собой, однако, лишь эмпирическое допущение, оправдываемое совпадением результатов, получаемых с помощью классической статистики с опытом. В ряде случаев этого совпадения нет. К ним относится прежде всего задача о распределении энергии излучения раскаленного твердого тела по разным участкам его спектра. Для правильного решения этой важной задачи Бозе (1916) и Эйнштейн (1916) применили к собранию фотонов («фотонный газ») другой способ подсчета термодинамической вероятности, основанный на неразличимости тождественных частиц. В этом случае обмен местами молекул № 1 и № 2 между двумя энергетическими ячейками уже не дает нового микросостояния. В примере, представленном в табл. 50 (если его применить к распределению по энергиям), согласно этой статистике возможно уже не 27, но лишь 10 разных микросостояний, перечисленных в табл.52, где молекулы ввиду их неразличимости обозначены уже не номерами, а одинаковыми звездочками. Здесь 10 возможных макросостояний, изображенных в табл. 51, представлены не 6, 3 или 1 микросостояниями, а лишь одним для каждого из этих макросостояний (все W равны единице). Очевидно, что статистика Бозе-Эйнштейна ведет к иному подсчету термодинамической вероятности W, чем по формуле (257), и к иному распределению частиц.

Согласно классическому распределению Больцмана, как видно из (262), доля N_i/N частиц с энергией ε_i пропорциональна фактору Больцмана:

$$e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{(a)}$$

а в статистике Бозе-Эйнштейна она пропорциональна выражению

$$\frac{g_i}{Ae^{\varepsilon_i/kT}-1} \qquad \text{(b)}$$

где A—функция от температуры, зависящая от рода задачи, заменяющая статистическую сумму Z в (262), и g_i—статистический вес энергетического уровня ε_i, т.е. число разных возможных квантовых состояний частицы (например, число разных комбинаций ее четырех квантовых чисел) с тождественной энергией ε_i.

Согласно статистике Бозе-Эйнштейна распределение отличается от классического преобладанием частиц с малыми энергиями. Однако при высоких температурах, когда A велико, можно пренебрегать единицей в знаменателе; тогда распределение пропорционально фактору Больцмана (а) и статистика Бозе-Эйнштейна совпадает с классической. Это совпадение наступает при тем более низких температурах, чем больше масса и меньше концентрация частиц. Для идеального газа статистика Бозе-Эйнштейна дает иное более сложное уравнение состояния, чем извест-

ное уравнение $pv=RT$, к которому приводит классическая статистика*. Однако различия существенны лишь для таких низких температур (область *вырождения* газа), при которых экспериментальная проверка нового уравнения состояния еще невозможна, так как отклонения от идеального газового состояния перекрывают различие между обоими уравнениями состояния.

Разобьем N частиц на группы (ячейки) с энергиями $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_k$ с статистическими весами $g_1, g_2, \ldots, g_k$ и числами молекул $N_1, N_2, \ldots, N_k$ в каждой ячейке. Тогда статистика Бозе-Эйнштейна для термодинамической вероятности дает вместо (257) соотношение

$$W = \prod^{k} \frac{(N_k + g_k - 1)!}{N_k!\,(g_k - 1)!} \tag{c}$$

где П—произведение по всем k ячейкам ($k=1, 2, \ldots$). Повторение того же вычисления, что в § 314, дает вместо выражения (d) этого параграфа следующее выражение:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\lambda} \cdot e^{\mu\varepsilon_i} - 1} \tag{d}$$

где попрежнему $\mu = 1/kT$ и λ определяется из условия $\Sigma N_i = N$. Вместо $e^{-\lambda} = N/Z$ получается более сложное выражение.

В применении к собранию фотонов расчет, доведенный до конца, дает *формулу излучения Планка*:

$$du = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}\, d\nu \tag{e}$$

где du—доля энергии, приходящейся на участок между частотами ν и $\nu + d\nu$ в спектре излучения абсолютно черного тела. Последним называют тело, поверхность которого поглощает все падающие на него лучи. Излучение, очень близкое к абсолютно черному, дает раскаленная поверхность сажи или малое отверстие в раскаленном полом теле из любого материала.

Формула Планка прекрасно удовлетворяет опыту при любых температурах и частотах**.

Применение классической статистики с квантованной энергией дало бы формулу Вина

$$du = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\, e^{-h/kT}\, d\nu$$

---

* $pv = RT(1 - x)$, где $x = 0{,}1768 \dfrac{N_0 h^3}{v\,(2\pi mkT)^{3/2}}$ (m—масса частиц, N_0, k и h—известные константы). Например, для He при 5°K и $v = 100$ *см³/моль* отклонение от обыкновенного уравнения идеального газа равно 6%.

** Сам Планк (1900) первоначально получил свою формулу, применяя классическую статистику к собранию осциллирующих электронов, находящихся в термодинамическом равновесии с излучением. При этом впервые было применено квантование энергии в виде соотношения (9).

справедливую лишь для больших ν и малых T [тогда можно пренебрегать единицей в знаменателе выражения (е)], а отказ от квантования ($h=0$) приводит к классической формуле Релея-Джинса (1900)

$$du = \frac{8\pi kT\nu^2}{c^3}\,d\nu$$

справедливой лишь для малых ν и высоких T.

316. Квантовая статистика Ферми-Дирака. Принцип Паули (§ 83) запрещает одновременное пребывание в одной системе более одного электрона в одном и том же квантовом состоянии, т. е. с тождественными всеми четырьмя квантовыми числами. Применяя к статистике Бозе-Эйнштейна это добавочное ограничение, мы получим квантовую статистику, предложенную Ферми (1926) и Дираком (1927) для собрания электронов («электронный газ») и ряда других систем. Теперь в примере, рассмотренном в § 311 (если его применить к распределению по энергиям), возможно лишь одно микросостояние с $W=1$, представленное в табл. 52: по одной тождественной частице в каждой ячейке. В общем случае число частиц N_i в каждой i-той энергетической ячейке ε_i не может быть больше ее статистического веса g_i, так как каждая возможная комбинация квантовых чисел с энергией ε_i (возможное число которых равно g_i) не может быть представлено более чем одной частицей.

В статистике Ферми-Дирака распределение пропорционально выражению

$$\frac{g_i}{Ae^{\varepsilon_i/kT}+1} \qquad \text{(f)}$$

вместо (а) в классической статистике и выражения (b) в статистике Бозе-Эйнштейна. От последнего оно отличается знаком перед единицей и иным выражением для температурной функции A.

В пределе для высоких температур статистика Ферми-Дирака, как и статистика Бозе-Эйнштейна, совпадает с классической статистикой Максвелла-Больцмана. Это совпадение наступает тем раньше, чем больше масса и меньше концентрация частиц. Для ансамбля электронов, масса которых очень мала, вырождение сохраняется и при высоких температурах. Это объясняет неудачи всех прежних попыток применения классической статистики к электронным явлениям, в частности к объяснению металлической проводимости, зависящей от перемещения свободных электронов в решетке металла. Статистическая обработка электронных явлений стала на правильный путь лишь после того, как Я. И. Френкель (1927) и Зоммерфельд (1917) применили к ним статистику Ферми-Дирака вместо классической статистики.

В статистике Ферми-Дирака для подсчета термодинамической вероятности надо вместо (c) применять выражение

$$W = \prod^{k} \frac{g_k!}{N_k!\,(g_k - N_k)!} - \tag{g}$$

учитывающее не только неразличимость частиц, но и принцип Паули. Это дает вместо (d)

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\lambda} \cdot e^{\mu\varepsilon_i} + 1} \tag{h}$$

где попрежнему $\mu = 1/kT$ и λ находится из условия $\Sigma N_i = N$.

Распределение Ферми-Дирака отличается от классического в противоположную сторону по сравнению с распределением Бозе-Эйнштейна, а именно увеличенной вероятностью частиц с высокой энергией.

В отличие от классической статистики, дающей для средней кинетической энергии свбодной частицы величину $^3/_2\, kT$, исчезающую при $T = 0$, в статистике Ферми-Дирака эта энергия определяется более сложным соотношением, не исчезающим при 0° К (в согласии с квантовой механикой, тоже требующей существования нулевой энергии). Для теплоемкости идеального газа получается вместо классической величины $^3/_2\, R$ (на моль) иное выражение, пропорциональное температуре. Для электронов это дает $^1/_{60}$ от теплоемкости идеального газа. Этим устраняется давно стоявшее на пути теории металлов противоречие между наличием в них большого количества свободных электронов, объясняющих их высокую электропроводность и теплопроводность, и тем, что эти электроны не вносят добавочную теплоемкость порядка $^3/_2\, R$ на грамматом, а последняя остается близкой к $3R$, как если бы атомы металла в решетке не были ионизованы.

Кроме электронного газа статистика Ферми-Дирака должна быть применена к собранию тождественных частиц, у которых суммарный спин полуцелый (нечетный) (§ 56). При целом или нулевом (четном) спине надо применять статистику Бозе-Эйнштейна.

317. О мнимой проблеме «тепловой смерти». Второе начало термодинамики на первый взгляд приводит к одному мнимому парадоксу, породившему неправильные толкования и обширную дискуссию. Согласно второму началу все процессы в природе идут лишь в направлении увеличения энтропии. Вместе с этим должно происходить выравнивание температуры между разными участками вселенной, так как теплота самопроизвольно переходит лишь от более теплых к менее теплым телам. Таким образом, на первый взгляд согласно второму началу вселенная непрерывно и необратимо эволюционирует в направлении выравнивания энтропии и температуры во всех ее частях. Это выравнивание должно привести к тепловому равновесию, к прекращению всякого переноса энергии, а следовательно, и всяких макроскопических движений, одним словом, — к «тепловой смерти» вселенной. На это парадоксальное следствие из второго начала обратил внимание еще в середине XIX в. Клаузиус, следующим образом кратко формулировавший оба начала: энергия мира постоянна, а энтропия мира стремится

к максимуму. Однако гипотеза о тепловой смерти вселенной приводит к следствиям, несостоятельность которых очевидна. Если вселенная существует вечно, то она давно уже пришла бы в состояние тепловой смерти, и если сейчас мы его не наблюдаем, то это значит, что вселенная существует лишь некоторый конечный промежуток времени, иначе говоря, что она когда-то возникла в результате некоторого творческого акта, создавшего как самую вселенную, так и разности энтропии и температуры в разных ее участках.

Абсурдность и ненаучность такой гипотезы давно, начиная от Энгельса, привлекала внимание ученых к правильному разрешению этой проблемы. Это пытались сделать разными путями. Некоторые из этих попыток шли в направлении отрицания универсальной применимости второго начала. Действительно, всегда надо быть осторожным при экстраполировании физических законов, найденных из изучения доступных нашему наблюдению ограниченных участков пространства и времени, за пределы этих участков. При таком экстраполировании может быть пропущена какая-нибудь новая, еще нам не известная закономерность, вследствие чего экстраполяция может оказаться неверной. В подтверждение этому можно привести недавний пример из истории науки, когда переход от макромира к изучению атома потребовал замены классической механики квантовой механикой. Однако второе начало термодинамики хорошо себя оправдало в астрофизике в огромном масштабе доступного человеческому наблюдению участка вселенной.

Уже Больцман, один из наиболее убежденных материалистов среди физиков XIX в., указал на необходимость существования флуктуаций в бесконечной вселенной, отдельные участки которой отклоняются от наивероятнейшего состояния. Наш мир в границах пространства, доступных наблюдению, и границах времени, обнимающих геологические эпохи, может представлять собой такую громадную флуктуацию с односторонней эволюцией в ее пределах, что не мешает вселенной в целом находиться в состоянии термодинамического равновесия подобно тому, как в отдельных небольших участках объема газа, находящегося в термодинамическом равновесии, возможны неравновесные состояния.

Взгляды Больцмана, очевидно, не исключают тепловую смерть, а лишь показывают ее совместимость с бесконечностью существования мира. Однако эти взгляды не вполне безупречны, а наиболее существенно то, что тепловая смерть вообще не является необходимым следствием из второго начала и вытекает лишь из неправильного его применения. Действительно, принцип возрастания энтропии относится к замкнутым (изолированным) системам, а доступный нашему наблюдению мир никоим образом к таким замкнутым системам не принадлежит. Мы ничего не знаем о его

взаимодействии с другими участками вселенной и не имеем никаких оснований считать его изолированным от внешних влияний, сопровождающихся уменьшением энтропии в разных его частях. Мы также не можем утверждать, что и в пределах нашего участка вселенной нет процессов, например, связанных с ядерными превращениями, которые ведут к самопроизвольному уменьшению энтропии.

Таким образом, проблема тепловой смерти есть мнимая проблема, возникшая в результате необоснованного и произвольного расширения рамок применения второго начала термодинамики.

Б. Статистический метод в термодинамике

318. Значение метода. До недавнего времени точное вычисление констант равновесия, кривых давления пара и др. было возможно лишь с помощью достаточно полных опытных данных, основанных на калориметрических измерениях теплоемкостей и тепловых эффектов или на непосредственном изучении соответствующих равновесий. Недостаточность опытных данных приходилось заменять более или менее сомнительными приближениями (например, приближенными формулами Нернста, § 293—299). Очень существенным шагом вперед было применение стандартных таблиц термодинамических функций (§ 304—308), но составление самих этих таблиц требовало применения тех же методов.

При таком положении вопроса не было путей ни для проверки правильности опытных данных, лежащих в основе расчетов (и далеко не всегда безупречных), ни для вычисления констант равновесия реакций с участием новых недостаточно термодинамически изученных веществ. Между тем современное развитие химической технологии, особенно органической, приводит к все расширяющемуся ассортименту элементов и соединений, применяемых в заводской практике.

Для применения термодинамики открылись новые широкие пути, после того как развитие спектроскопии и теоретической физики дало возможность вычислять термодинамические функции из одних лишь молекулярных и атомных констант, и при этом с точностью, далеко превосходящей среднюю точность измерений калориметрических величин, констант равновесия и т. д. Такие вычисления могут быть в настоящее время сделаны для разных реакций, вплоть до самых высоких температур, и во многих случаях сделали излишним трудное опытное изучение самих процессов.

Последние годы дали ряд примеров такого расчета новых реакций, подготовившего важные новые работы в химии и новые процессы химической технологии. Вероятно самым интересным остается пример расчета констант равновесия ряда реакций изотопного обмена, сделанный Ю р и с сотрудниками (1933 и 1935) раньше, чем об этих изотопах было что-либо известно, кроме их атомных весов. Эти расчеты дали способы разделения изотопов ряда элементов (§ 17) и затем были точно подтверждены опытом (§ 323).

Такие статистические (или, как их иногда называют, спектральные) методы расчета термодинамических функций не представляют особых затруднений, если не ставится задача достижения предельной точности, большей частью излишней для практических целей. Наоборот, они очень сложны, если их вести с учетом всех поправок, лишь важнейшие из которых могут быть в этой книге кратко упомянуты.

319. Основы расчета. Рассмотрим один моль вещества, содержащий N молекул (или атомов, ионов). Они имеют разные дискретные энергии $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$, в зависимости от скорости их поступательных движений,

энергетических уровней вращения и ядерных колебаний, электронных уровней и других менее существенных факторов. Каждому из этих энергетических состояний отвечают $N_0, N_1, N_2, \ldots,$ молекул. В § 314 было показано, что в стационарном состоянии эти числа остаются постоянными и что при этом число N_i молекул в энергетическом состоянии ε_i определяется выражением

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \tag{266}$$

где

$$Z = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \tag{267}$$

— статистическая сумма, лежащая в основе всех дальнейших расчетов, и g_i — статистический вес i-того состояния, т. е. число разных квантовых состояний, имеющих одинаковую или почти одинаковую энергию ε_i, например число вращательных подуровней одного и того же электронного уровня. Суммирование ведется от $i=0$ (низший нулевой энергетический уровень) до $i=\infty$.

Основные термодинамические функции можно выразить через статистическую сумму Z и ее производные по температуре. Действительно, согласно (264) энтропия в стационарном состоянии дается соотношением

$$S = R \ln Z + \frac{U}{T}$$

откуда:

$$\left.\begin{aligned} F &= U - TS = -RT \ln Z \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = R \ln Z + RT \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \\ U &= F + TS = RT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \\ C_v &= \frac{\partial U}{\partial T} = R \frac{\partial}{\partial T}\left(T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right) \end{aligned}\right\} \tag{268}$$

Далее для идеальных газов*:

$$\Phi = F + RT \qquad H = U + RT \qquad C_p = C_v + R \tag{269}$$

Таким образом, вычисление термодинамических функций сводится к вычислению** $\ln Z$ и двух его производных по T. Для этого надо расчленить

---

* О поправке для неидеальных газов см. § 307.

** При точных вычислениях диференцирование $\ln Z$ по T удобнее заменять непосредственным суммированием, как это часто делают. Обозначим суммы:

$$A_{\rm I} = \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad A_{\rm II} = \sum g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT} \qquad A_{\rm III} = \sum g_i \varepsilon_i^2 e^{-\varepsilon_i/kT}$$

тогда

$$\ln Z = \ln A_{\rm I} \qquad \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T} = -\frac{A_{\rm II}}{ZkT^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right) = \frac{1}{ZkT^2}\left(A_{\rm III} - \frac{1}{Z} A_{\rm II}^2\right)$$

энергию ε_i на слагаемые и, соответственно, статистическую сумму Z на сомножители (так как согласно (267) сложению энергий соответствует перемножение статистических сумм).

Для большинства задач достаточно ограничиться четырьмя наиболее существенными слагаемыми энергии: поступательной, вращательной, колебательной энергией молекул и энергией возбуждения их электронных уровней. Соответственно этому:

$$Z = Z_{\text{пост.}} Z_{\text{вр.}} Z_{\text{кол.}} Z_{\text{эл.}} \tag{270}$$

Эти сомножители должны быть рассмотрены каждый отдельно.

320. Вычисление статистической суммы. Для поступательного движения статистическая механика дает следующее выражение *

$$Z_{\text{пост.}} = \frac{(2\pi MkT)^{3/2}\, eR^*T}{h^3 N_0^{5/2} p} \tag{271}$$

где π, k, h и N_0—известные универсальные постоянные, M—атомный или молекулярный вес, p—давление, T — абсолютная температура и $R^* = 82{,}06$ *см³·ат/град* (в отличие от входящей в дальнейшие формулы $R = 1{,}987$ *кал/град*) **.

Вращательную $Z_{\text{вр.}}$ при точных расчетах находят почленным суммированием энергий всех вращательных уровней, даваемых формулой (77е) § 161, и соответствующих им статистических весов $g_i = 2J+1$ (число разных квантовых чисел m, соответствующих данному вращательному квантовому числу J). Так же поступают и с колебательной $Z_{\text{кол}}$. Так как оба движения взаимодействуют, то обычно сразу вычисляют произведение $Z_{\text{вр.}} \cdot Z_{\text{кол.}}$, подставляя в (267) сумму энергий $\varepsilon_{\text{вр.}} + \varepsilon_{\text{кол.}}$ из § 161 и 162, однако с учетом поправок на увеличение момента инерции молекулы с ростом колебательного квантового числа v. Эти поправки находят эмпирическим путем из спектральных данных.

Суммирование по всем квантовым состояниям представляет собой трудную и утомительную операцию, требующую детального знания строения спектров. Если исключить водород и дейтерий при низких температурах (§ 213) и остальные вещества при крайне низких температурах, то для большинства целей такой подсчет можно с успехом заменить приближенными формулами для $Z_{\text{вр.}}$ и суммами степенных рядов для $Z_{\text{кол}}$.

Для вращательной $Z_{\text{вр.}}$ двухатомных или линейных многоатомных молекул с моментом инерции I достаточно точна приближенная формула Мюльголанда (1928)

$$Z_{\text{вр.}} = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \cdot \frac{I}{s} \tag{272}$$

где s—число симметрии, т. е. число совпадающих положений, которые может принимать молекула при вращении на 360° вокруг всех ее осей симметрии поочередно.

Например, для H_2 или Cl_2 $s=2$, так как имеется лишь одна ось симметрии, при вращении вокруг которой на каждые 180° повторяются совпадающие положения; но для HCl $s=1$, для пирамидального NH_3 $s=3$, для тетраэдрического CH_4 $s=12$ (три совмещения при вращении вокруг каждой из четырех осей); для этана C_2H_6 $s=18$ $(=2\cdot3\cdot3)$ при свободном вращении вокруг С—С-оси и $s=6$ $(=2\cdot3)$, если это вращение заторможено.

---

* Вывод можно найти в книгах, упомянутых на стр. 450.

** В таком виде выражение (271) строго справедливо лишь для идеальных газов. Более общее выражение получается, если в (271) справа заменить R^*T/p на v, т. е. на атомный или молярный объем, который берется в *см³/моль*.

Для многоатомных нелинейных молекул хорошие результаты дает приближенная формула Майера и Бренауэра (1933)

$$Z_{\text{вр.}} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (kT)^{3/2}}{h^3 s} \qquad (273)$$

где A, B и C—моменты инерции молекул относительно трех координатных осей (§ 161).

Для вычисления $Z_{\text{кол.}}$ надо в (267) ввести квантово-механическое выражение для энергии гармонического осциллятора из § 162

$$\varepsilon_{\text{кол.}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\omega$$

где $v=0, 1, 2, \ldots$—колебательное квантовое число, ω—собственная частота колебаний и $^1/_2 h\omega$—нулевая колебательная энергия, не исчезающая при $T=0$. Обычно последнюю включают в общую нулевую энергию ε_0 (см. ниже) и считают колебательную энергию от такого нулевого уровня. Тогда

$$\varepsilon_{\text{кол.}} = vh\omega$$

В рассматриваемом здесь приближении можно пренебрегать поправкой на ангармоничность колебаний. Статистические веса $g_{\text{кол.}}$ колебательных уровней равны единице для твердых тел, двухатомных и большинства многоатомных молекул, так что согласно (267)

$$Z_{\text{кол.}} = \sum e^{-v\Theta/T}$$

где $\Theta = h\omega/k$—характеристическая температура, пропорциональная частоте колебаний ω (§ 207)*.

Сумму можно легко найти с помощью известной алгебраической формулы для геометрической прогрессии: $1 + x + x^2 + \ldots + x^\infty = \frac{1}{1-x}$, если $x < 1$. В данном случае $x = e^{-\Theta/T}$, так что

$$Z_{\text{кол.}} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta/T}} \qquad (274)$$

В общую статистическую сумму Z входит произведение таких $Z_{\text{кол.}}$ для всех колебательных степеней свободы (т. е. для всех частот ω, имеющихся в данной молекуле или в данном кристалле).

Для электронной статистической суммы $Z_{\text{эл.}}$ (267) дает

$$Z_{\text{эл.}} = \sum g_{\text{эл.}} e^{-\varepsilon_{\text{эл.}}/kT} = g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + g_2 e^{-\varepsilon_2/kT} + \ldots \qquad (275)$$

где $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$—энергии электронов на разных электронных уровнях и g_0, g_1, g_2 ...—статистические суммы последних (число подуровней с равной или почти равной энергией). Абсолютные величины энергетических уровней $\varepsilon_{\text{эл.}}$ электронов неизвестны и доступны измерениям лишь разности уровней $\Delta\varepsilon_{\text{эл.}} = \varepsilon_{\text{эл.}} - \varepsilon_0$, т. е. энергии возбуждения до рассматриваемого уровня от низшего

---

* $\Theta = 4{,}798 \cdot 10^{-11}\,\omega = 1{,}438\,\bar{\omega}$, где $\omega = c/\lambda$ — частота в сек.$^{-1}$ и $\bar{\omega} = 1/\lambda$—частота в $см^{-1}$. В таблицах спектральных данных обычно приводят последнюю.

уровня ε_0 нормальной невозбужденной молекулы. Эти разности находят непосредственно из спектральных данных. Поэтому при вычислении $Z_{эл.}$ условно принимают $\varepsilon_0=0$ и энергию считают от этого нулевого уровня, т. е. вычисляют не $Z_{эл.}$, но

$$Z'_{эл.} = \sum g_{эл.} \cdot e^{-\Delta\varepsilon_{эл.}/kT} = g_0 + g_1 e^{-\Delta\varepsilon_1/kT} + g_2 e^{-\Delta\varepsilon_2/kT} + \ldots \tag{276}$$

(так как $\Delta\varepsilon_0=\varepsilon_0-\varepsilon_0=0$). Сравнение обоих выражений показывает, что

$$Z_{эл.} = Z'_{эл.} e^{-\varepsilon_0/kT} \tag{277}$$

Обычно уже $\Delta\varepsilon_1$ очень велико и $e^{-\Delta\varepsilon_1/kT}$ достигает заметной величины лишь при высоких температурах (>2000° для O_2 и значительно выше для остальных молекул). Поэтому вторым членом в сумме можно большей частью пренебрегать, и тем более справедливо это для остальных. Тогда

$$Z'_{эл.} = g_0 = 2J+1 \tag{278}$$

где J—внутреннее квантовое число основного уровня и $2J+1$ число подуровней последнего с разными ориентировками орбитального момента электрона в пространстве (разными квантовыми числами M, см. § 70). Для большинства двухатомных молекул (кроме O_2, NO и немногих других) $J=0$ и $Z'_{эл.}=1$.

321. Нулевая энергия. Пока мы имеем дело только с химически однородным телом, построенным из молекул одного сорта, выбор нулевого состояния безразличен, так как нулевая энергия ε_0 выпадает из расчетов. Но в химических реакциях, где участвуют разнородные молекулы, каждая со своим собственным ε_0, расчет должен быть приведен к общему для всех сортов молекул нулевому уровню. Поэтому в общую статистическую сумму Z из (268) надо вводить не $Z'_{эл.}$, но истинные $Z_{эл.}$, так что на основании (270) и (277)

$$Z = Z_{пост.} \cdot Z_{вр.} \cdot Z_{кол.} \cdot Z'_{эл.} \cdot e^{-\varepsilon_0/kT} = Z' \cdot e^{-\varepsilon_0/kT} \tag{279}$$

Хотя величины ε_0 для отдельных молекул неизвестны, но разности $\Delta\varepsilon_0$ для реагирующих молекул легко могут быть найдены. Это разности внутренних энергий, т. е. взятые с обратным знаком тепловые эффекты соответствующих реакций при $T=0$, отнесенные к одной молекуле. Для моля*:

$$\Delta\varepsilon_0 N_0 = -Q_0 = \Delta U_0 = \Delta H_0 \tag{280}$$

Как указывалось, в ε_0 обычно включают не только нулевые энергии электронных уровней, но и нулевые энергии колебаний $^1/_2\, \hbar\omega$.

322. Термодинамические функции.** Результаты трех предыдущих параграфов дают все необходимое для вычисления термодинамических функций

---

* Т. е. при применении (279) показатель $-\Delta\varepsilon_0/kT$ можно заменить через $-\Delta H_0/RT = +Q_0/RT$.

** См. сноску на стр. 396.

и констант равновесия с высокой точностью, за исключением некоторых особо сложных случаев.

а) Т в е р д ы е т е л а. В кристаллической решетке отсутствуют поступательные движения. Обычно в ней отсутствуют также и вращательные движения, так что $Z_{\text{пост.}\omega} = Z_{\text{вр.}} = 1$. С указанными в § 320 оговорками можно также пренебрегать возбужденными электронными уровнями, так что $Z_{\text{эл.}} = g_0 = 1$.

Таким образом, для каждого рода колебаний (279) превращается в

$$Z = Z^3_{\text{кол.}} \cdot e^{-\varepsilon_0/kT} \tag{281}$$

$Z_{\text{кол.}}$ возведено в куб, потому что в кристаллической решетке пространственное колебание имеет три степени свободы по трем координатным осям, так что должно быть взято произведение трех одинаковых Z.

Если для каждого рода колебаний считать собственную частоту ω и соответствующую ей характеристическую температуру Θ постоянными (теория теплоемкостей Эйнштейна), то в (281) можно ввести $Z_{\text{кол.}}$ из (274), что дает:

$$Z = e^{-\varepsilon_0/kT}\left(\frac{1}{1 - e^{-\Theta/T}}\right)^3 \tag{281a}$$

Подставив это выражение в (268), получаем после простых преобразований*:

$$\left.\begin{aligned}
F &= U_0 + \sum 3RT \ln\,(1 - e^{-\Theta/T}) = U_0 + \sum 3F_E\,(\Theta/T)\\
U &= U_0 + \sum 3R\Theta \frac{e^{-\Theta/T}}{1 - e^{-\Theta/T}} = U_0 + \sum 3U_E\,(\Theta/T)\\
S &= -\sum 3R \ln(1 - e^{-\Theta/T}) + 3\,\frac{R\Theta}{T}\cdot\frac{e^{-\Theta/T}}{1 - e^{-\Theta/T}} = \sum 3S_E(\Theta/T)\\
C_v &= \sum 3R(\Theta/T)^2 \frac{e^{-\Theta/T}}{(1 - e^{-\Theta/T})^2} = \sum 3C_E\,(\Theta/T)
\end{aligned}\right\} \tag{282a}$$

где суммирование распространено на все атомы, образующие рассматриваемую молекулу. Через F_E, U_E, S_E и C_E здесь и ниже сокращенно обозначены соответствующие показательные функции Эйнштейна от аргумента Θ/T. На стр. 480 дана готовая таблица числовых значений для F_E/T, U_E/T, S_E и C_E для разных Θ/T.

Выражения для C_v и $U - U_0$ совпадают с формулами Эйнштейна для теплоемкостей при $v = \text{const}$ и для теплоты q_v, необходимой для нагревания одного моля от 0 до T (также при $v = \text{const}$). Эти формулы были уже даны с объяснением способов их применения в § 207.

---

* Следует заметить, что

$$R \ln e^{-\varepsilon_0/kT} = -\frac{\varepsilon_0 R}{kT} = -\frac{\varepsilon_0 N_0}{T} = -\frac{U_0}{T}\,;$$

В § 208 указывалось, что для твердых тел более правильна теория Дебая, допускающая непрерывный ряд частот от 0 до ω. В соответствии с этим выражения (274) и (281) должны быть заменены более сложными, и в (282а) функции Эйнштейна должны быть заменены функциями Дебая F_D, U_D, S_D и C_D, так что для твердых тел:

$$\left.\begin{aligned} F &= U_0 + \Sigma 3F_D(\Theta/T) \\ U &= U_0 + \Sigma 3U_D(\Theta/T) \\ S &= \Sigma 3S_D(\Theta/T) \\ C_v &= \Sigma 3C_D(\Theta/T) \end{aligned}\right\} \qquad (282)$$

где суммирование также распространено на все атомы, образующие молекулу.

На стр. 481 дана готовая таблица для функций Дебая: $3F_D/T$; $3U_D/T$; $3S_D$ и $3C_D$ для разных Θ/T. В отличие от таблиц для функций Эйнштейна, которыми следует пользоваться для газов, функции Дебая даны умноженными на три, так как ими пользуются для твердых тел, в которых, как уже выше указывалось, каждое колебание имеет в пространстве три степени свободы.

Для перехода от C_v к C_p обычно применяют эмпирическую формулу (112) из § 210.

Переход от U и F к H и Φ делается обычным путем*. Соотношения (282) непосредственно применимы к твердым элементам, имеющим одну лишь собственную частоту. Для твердых соединений надо брать суммы функций для всех частот ω или характеристических температур Θ, принимая во внимание, что в соединениях они иные, чем в свободных элементах (§ 211). Согласно (281а) Z обращается в единицу и S обращается в нуль при $T=0$; это соответствует теореме Нернста, требующей исчезновения энтропии твердых тел при $T \to 0$ (§ 285). Однако, если g_0 не равно единице, то при абсолютном нуле $Z=g_0$ и $S=R \ln g_0$. В этих случаях теорема Нернста перестает быть справедливой.

Одним из примеров может служить *эффект Шоттки*: вращение одних групп в кристаллической решетке относительно других (например у твердого CO). В этом случае $g_0=2$ и энтропия получает добавочное слагаемое, приблизительно равное $R \ln 2$. Этот эффект становится ощутительным лишь при низких температурах. Он объясняет некоторые аномалии в кривых теплоемкостей и т. д.

б) Одноатомные газы. Вращение и колебания здесь отсутствуют, поэтому

$$Z = Z_{\text{пост.}} \, Z'_{\text{эл.}} \, e^{-\varepsilon_0/kT}$$

Величины $Z_{\text{пост.}}$ и $Z'_{\text{эл.}}$ берутся из (271) и (278). Вводя полученное таким образом Z в (268) и заметив, что $U_0=H_0$, а также что для идеального газа

---

* Для твердых тел (и лишь для них), где можно пренебрегать влиянием давления на термодинамические функции:

$$H - U = \int (C_p - C_v)\, dT \quad \text{и} \quad \Phi - F = -T \int \frac{H-U}{T^2}\, dT$$

$C_p = C_v + R$, $H = U + RT$ и $\Phi = F + RT$, находим после простых преобразований*:

$$\left.\begin{aligned} &\Phi = H_0 + 7{,}282\,T - 4{,}575\,T\left(\frac{5}{2}\lg T + \frac{3}{2}\lg M - \lg p + \lg g_0\right) \\ &S = 4{,}575\left(\frac{5}{2}\lg T + \frac{3}{2}\lg M - \lg p + \lg g_0\right) - 2{,}315 \\ &H = H_0 + 4{,}967\,T \qquad C_p = 4{,}967 \end{aligned}\right\} \tag{283}$$

где M—молекулярный вес, p—давление в атмосферах и g_0—статистическая сумма низшего энергетического уровня. Эти формулы дают Φ и H в *кал/моль* и S и C_p в *кал/моль-град.*

Для стандартного давления ($p^0 = 1$) и стандартной температуры ($T^0 = 298{,}2$) эти выражения превращаются в

$$\left.\begin{aligned} &\Phi^0_{298} = H^0_0 - 6266{,}9 - 2046{,}0\lg M - 1364{,}0\lg g_0 \\ &S^0_{298} = 25{,}986 + 6{,}863\lg M + 4{,}575\lg g_0 \\ &H^0_{298} = H^0_0 + 1481{,}0 \qquad C^0_{p\,298} = 4{,}967 \end{aligned}\right\} \tag{283a}$$

Найденные из этих выражений стандартные величины энтропии достаточно близки к экспериментальным (из теплоемкостей, § 305), как показывают следующие примеры (всюду $g_0 = 1$):

	He	Ar	Cd	Hg
$S^0_{298\,\text{выч.}}$ . . .	30,1	37,1	40,1	41,8
$S^0_{298\,\text{опытн.}}$ . .	29,2	36,4	40,0	41,3

Сравнивая (283) с (157) из § 256, находим для нулевой энтропии

$$S_0 = 4{,}575\left(\frac{3}{2}\lg M + \lg g_0\right) - 2{,}315$$

что с (232) из § 292 дает для химической константы одноатомного газа:

$$j = \frac{S_0 - C_{p_0}}{4{,}575} = \frac{3}{2}\lg M + \lg g_0 - \frac{2{,}315 + 4{,}967}{4{,}575} =$$

$$= -1{,}591 + \frac{3}{2}\lg M + \lg g_0 \tag{284}$$

---

* Подставляя числовые значения констант, получаем

$$\frac{5}{2}R + R\ln R^* + R\ln\frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3 N_0^{5/2}} = -2{,}315$$

$$R\ln\ldots = 4{,}575\lg\ldots;\quad \frac{5}{2}R = 4{,}967$$

Следует иметь в виду, что диференцирование $Z_{\text{пост.}}$ по температуре, по смыслу вывода соотношения (271), следует вести при постоянном объеме. Тогда:

$$\left(\frac{\partial\ln p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{p}\cdot\frac{R}{v} = \frac{1}{T}$$

в) Двухатомные газы. Здесь надо применять полное выражение (279) для Z, включая множители $Z_{вр.}$ и $Z_{кол.}$ для вращения и колебания. Если для них воспользоваться приближенными формулами (272) и (274)*, то тем же путем, как и для одноатомных газов, находим:

$$\left.\begin{aligned}\Phi &= H_0 - 168{,}42T - 4{,}575T\left(\frac{7}{2}\lg T + \frac{3}{2}\lg M - \lg p + \lg\frac{g_0 I}{s}\right) + F_E(\Theta/T)\\ S &= 4{,}575\left(\frac{7}{2}\lg T + \frac{3}{2}\lg M - \lg p + \lg\frac{g_0 I}{s}\right) + S_E(\Theta/T) + 175{,}37\\ H &= H_0 + 6{,}954\,T + U_E(\Theta/T);\quad C_p = 6{,}954 + C_E(\Theta/T)\end{aligned}\right\} \quad (285)$$

где F_E, U_E, S_E и C_E—соответствующие колебательные функции Эйнштейна (см. выше), s—число симметрии ($s=2$ для молекул типа A_2 и $s=1$ для типа AB) и I—момент инерции в $г \cdot см^2$, находимый из ротационной структуры молекулярных спектров (§ 161) или из междуядерных расстояний и атомных весов.

Сравнение стандартных энтропий S^0_{298} (для $p^0=1$ и $T^0=298{,}15$), вычисленных из (285), с экспериментальными дает отличное согласие, например**:

	H_2	N_2	HCl	Cl_2
$S^0_{298\,выч.}$ . . .	31,26	45,79	44,66	53,31
$S^0_{298\,опытн.}$ . .	29,74	45,9	44,5	53,38

Расхождение в 1,52 для H_2 было успешно объяснено существованием двух модификаций: орто- и параводорода (§ 56).

Тем же путем, что и для одноатомных газов, находим нулевую энтропию

$$S_0 = 4{,}575\left(\frac{3}{2}\lg M + \lg\frac{g_0 I}{s}\right) + 175{,}37$$

и химическую константу:

$$j = \frac{S_0 - C_{p0}}{4{,}575} = \frac{3}{2}\lg M + \lg\frac{g_0 I}{s} + \frac{175{,}37 - 6{,}954}{4{,}575} =$$

$$= 36{,}813 + \frac{3}{2}\lg M + \lg\frac{g_0 I}{s} \quad (286)$$

г) Многоатомные газы. Для многоатомных линейных молекул, например CO_2, SO_2, остаются в силе те же формулы, что и для двухатомных, но с суммами ΣF_E, ΣS_E, ΣU_E и ΣC_E, распространенными на все $3m-5$ колебаний, где m — число атомов в молекуле.

Для многоатомных нелинейных молекул приближенное выражение (272) для вращательной статистической суммы должно быть, кроме того, еще

* Приближение (272), примененное здесь, предполагает, что вращательная теплоемкость уже достигла классического предела $^1/_2\,R$ на каждую вращательную степень свободы. Это справедливо, если температура значительно больше, чем $h^2/8\pi^2 Ik$. Ниже таких температур приближение (272) непригодно.

** Величины для I, Θ и $g_0 = 2J+1$ взяты из таблиц спектральных данных. В эти числа не включен ядерно-спиновый член, выпадающий из окончательных термодинамических расчетов и вообще не рассматриваемый в этой книге.

заменено выражением (273) и число колебательных частот равно $3m-6$. Получаем:

$$\left.\begin{aligned}
\Phi &= H_0-257{,}41T-4{,}575\,T\left(4\lg T+\frac{3}{2}\lg M-\lg p+\right.\\
&\qquad\left.+\frac{1}{2}\lg\frac{ABCg_0^2}{s^2}\right)+\sum F_E\,(\Theta/T)\\
S &= 4{,}575\left(4\lg T+\frac{3}{2}\lg M-\lg p+\frac{1}{2}\lg\frac{ABCg_0^2}{s^2}\right)+\\
&\qquad+\sum S_E\,(\Theta/T)+265{,}36\\
H &= H_0+7{,}948T+\sum U_E\,(\Theta/T)\\
C_p &= 7{,}948+\sum C_E\,(\Theta/T)
\end{aligned}\right\}\qquad(287)$$

где A, B, C—три момента инерции.

Как и выше, для нулевой энтропии находим

$$S_0 = 4{,}575\left(\frac{3}{2}\lg M+\frac{1}{2}\lg\frac{ABCg_0^2}{s^2}\right)+265{,}36$$

и для химической константы:

$$\begin{aligned}
j &= \frac{3}{2}\lg M+\frac{1}{2}\lg\frac{ABCg_0^2}{s^2}+\frac{265{,}36-7{,}948}{4{,}575}=\\
&= 56{,}264+\frac{3}{2}\lg M+\frac{1}{2}\lg\frac{ABCg_0}{s^2}
\end{aligned}\qquad(288)$$

Вычисленные таким путем величины j находятся в хорошем согласии с термодинамическими (из давлений пара и констант равновесия), как уже было указано в § 292.

Некоторое осложнение может внести наличие в молекуле свободного вращения одних групп относительно других (например, обеих CH_3-групп вокруг C—C-оси в этане). Тогда возникают добавочные степени свободы. Соответствующие им поправочные члены в термодинамических функциях вычисляются примерно так же, как и вращательные слагаемые для всей молекулы. Уже при невысоких температурах энергия каждой из этих добавочных степеней свободы достигает классического предела $\frac{1}{2}RT$ и теплоемкость получает добавочное слагаемое $\frac{1}{2}R=0{,}993$. Если вращение сильно заторможено, то расчет более сложен: надо знать энергию связи, препятствующей свободному вращению; ее находят из сравнения опытных теплоемкостей и энтропии с теми, которые вычисляются без поправок на вращение внутри молекулярных групп.

323. Применения. Уже упоминалось, что статистический расчет дает числовые значения термодинамических функций с точностью, не уступающей лучшим экспериментальным определениям. Для стандартных таблиц всегда, где это возможно, применяют именно такие вычисленные значения. Точные расчеты сложны и утомительны, но уже простые приближенные формулы, выведенные в предыдущем параграфе, дают за исключением особо сложных случаев (некоторые из которых кратко были упомянуты выше) вполне удовлетворительные результаты. Эти приближения, однако, неприменимы при слишком низких температурах, когда вращательные степени свободы еще пол-

ностью не возбуждены и их энергия еще не достигла классического предела*. С другой стороны, при достаточно низких температурах можно совершенно отбрасывать $Z_{кол.}$ и соответствующие им члены в термодинамических функциях, а при умеренно высоких температурах довольствоваться их приближенными значениями.

Вычисление констант равновесия с помощью термодинамических функций было подробно описано в § 304—310. Так как полученные в предыдущем параграфе статистические формулы дают H и Φ в *кал/моль*, а не в *ккал/моль*, как в стандартных таблицах, то в формулах (250) и (251) надо отбросить множитель 1000 перед ΔH^0 и $\Delta\Phi^0$, что дает:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta\Phi^0}{4{,}575\,T} = \frac{T\Delta S^0 - \Delta H^0}{4{,}575\,T} \tag{289}$$

Парциальные давления в K_p должны быть при этом выражены в атмосферах.

В конечном счете вычисление K_p с помощью приближенных статистических формул предыдущего параграфа совпадает с вычислением с помощью квантовых формул для теплоемкостей и химических констант, примеры которого даны в § 290. Действительно, вводя в выражение для Φ значения химических констант j и теплоемкостей C_p для $T=0$, а также принимая во внимание, что для стандартного давления ($p^0=1$) член $\lg p$ выпадает, получаем для всех трех типов молекул **:

$$\Phi^0 = H_0^0 - 4{,}575\,T\left(\frac{C_{p0}^0}{R}\lg T + j\right) + \Sigma F_E\,(\Theta/T)$$

Вместе с (289) это дает:

$$\lg K_p^0 = \frac{Q_0^0}{4{,}575\,T} + \frac{\Delta C_{p0}^0}{1{,}987}\lg T - \frac{1}{4{,}575\,T}\Delta\,[\Sigma F_E\,(\Theta/T)] + \Delta j$$

(так как $Q_0 = -\Delta H_0^0$ и $R = 1{,}987$), что совпадает с выражением (b) § 290.

В новых работах часто предпочитают вычислять константы равновесия K_p непосредственно из статистических сумм, что часто уменьшает число вычислительных операций. Из знакомых уже нам соотношений

$$F = -RT\ln Z \qquad \Phi = F + RT \qquad RT\lg K_p = -\Delta\Phi$$

находим:

$$\Phi = -RT(\ln Z - 1) = -RT\ln\frac{Z}{e} \qquad \lg K_p = \Delta\ln\frac{Z}{e}$$

(для стандартных Φ^0 и K_p^0 суммы Z берутся с $p=1$).

Выделяя согласно (277) нулевую энергию и принимая во внимание, что

$$\Delta\ln e^{-\varepsilon_0/kT} = -\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT} = -\frac{N_0\Delta\varepsilon_0}{RT} = +\frac{Q_0}{RT}$$

---

* В этих случаях приближенные формулы (272) и (273) для $Z_{вр.}$ неприменимы, как указывалось в примечании к стр. 472.

** Для одноатомных газов $C_{p0} = {}^5/_2\,R = 4{,}967$ и $\Sigma F_E\,(\Theta/T) = 0$; для двухатомных молекул $C_{p0} = {}^7/_2\,R = 6{,}954$ и $\Sigma F_E\,(\Theta/T) = F_E(\Theta/T)$ (одна частота) и для многоатомных линейных молекул $C_{p0} = {}^7/_2\,R = 6{,}954$, а нелинейных $C_{p0} = 4R = 7{,}948$.

получаем окончательно

$$\ln K_p = \Delta \ln \frac{Z'}{e} + \frac{Q_0}{RT}$$

или

$$\ln K_p = \Delta \ln f + \frac{Q_0}{RT} \tag{290}$$

где *функцию распределения* f проще всего можно найти сравнением (289) и (290). Заметив, что $Q_0 = -\Delta H_0$, получаем:

$$RT \ln f = H_0^0 - \Phi^0 \tag{291}$$

где Φ^0 берутся из (283), (285) или (287) с $p=1$.

Пример. Наиболее простой для вычисления случай представляют обменные изотопные реакции, где можно принимать во внимание лишь те различия в изотопных молекулах, которые связаны с их массами (молекулярные веса M, моменты инерции I или A, B, C и собственные частоты ω), а также различия в их числах симметрии s. При не слишком высоких температурах можно также пренебрегать различиями в колебательных слагаемых, т. е. считать члены $F_E(\Theta/T)$ одинаковыми.

Рассмотрим обменную реакцию

$$H_2 + D_2 = 2HD$$

между водородом и дейтерием, уже упоминавшуюся в § 18. При составлении разности в $\Delta\Phi$ из (285) и в $\Delta \lg f$ (291) сокращаются все члены, не содержащие M, I и s, как одинаковые. Согласно (291)

$$\lg K_p = \frac{3}{2} \Delta \lg M + \Delta \lg I - \Delta \lg s + \frac{Q_0}{4{,}575\, T}$$

или более подробно:

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{HD}^2}{p_{H_2} p_{D_2}} = \frac{3}{2} \lg \frac{M_{HD}^2}{M_{H_2} M_{D_2}} + \lg \frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} - \lg \frac{s_{HD}^2}{s_{H_2} s_{D_2}} - \frac{\Delta H_0}{4{,}575 T} \tag{a}$$

(так как $Q_0 = -\Delta H_0$). Согласно § 161 моменты инерции пропорциональны приведенным массам $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ (где M_1 и M_2—атомные веса в изотопных молекулах), так как в изотопных молекулах можно пренебрегать различием междуядерных расстояний. Согласно § 33 и 321, если пренерегать различием в электронных уровнях изотопных молекул, то остаются лишь различия в их нулевых колебательных энергиях $^1/_2\, h\omega$, так что

$$\Delta H_0 = \frac{1}{2} h (2\omega_{HD} - \omega_{H_2} - \omega_{D_2})$$

Согласно (18) собственные частоты пропорциональны $\mu^{-1/2}$. Для перехода от $h\omega$, где ω выражены в $см^{-1}$, к H_0 в *кал/моль* надо еще умножить на 2,859 (§ 163). Принимая во внимание следующие данные:

	H_2	HD	D_2
M . . .	2,02	3,03	4,03
s	2	1	2
μ	½	$^2/_3$	1

а также значение $\omega_{H_2}=4276$ *см*$^{-1}$ из спектральных данных, находим $\Delta H_0=$ $=153,0$ *кал/моль* и, подставляя в (а):

$$\lg K_p = 0,6276 - \frac{153,0}{4,575\,T}$$

Это дает:

$T°$K	298,2	670	741
$K_{p\ \text{выч.}}$ . . .	3,28	3,78	3,82
$K_{p\ \text{набл.}}$ . . .	3,28	3,77	3,75

Согласие между вычисленными K_p и измеренными тем более примечательное, что для расчета, кроме атомных весов изотопов, понадобилась лишь одна величина—собственная частота молекулы H_2.

Сходным путем были сделаны упомянутые выше расчеты Юри коэфициентов разделения для ряда реакций изотопного обмена легких элементов.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Таблица эквивалентов энергии

	Эргов	Джоулей*	Килограмм-метров	Киловатт-часов	Лошадиных сила-часов	Малых калорий (15°C)	Литр-атмосфер	Граммов
1 эрг	1	$0,99980 \cdot 10^{-7}$	$1,01979 \cdot 10^{-8}$	$2,7772 \cdot 10^{-14}$	$3,777 \cdot 10^{-14}$	$2,3892 \cdot 10^{-8}$	$9,8693 \cdot 10^{-10}$	$1,11277 \cdot 10^{-21}$
1 джоуль * . .	$1,00020 \cdot 10^{7}$	1	0,101999	$2,7777 \cdot 10^{-7}$	$3,778 \cdot 10^{-7}$	0,23897	$9,8713 \cdot 10^{-3}$	$1,11297 \cdot 10^{-14}$
1 килограмм-метр	$9,8059 \cdot 10^{7}$	9,8039	1	$2,7233 \cdot 10^{-6}$	$3,704 \cdot 10^{-6}$	2,3428	$9,6777 \cdot 10^{-2}$	$1,0911 \cdot 10^{-13}$
1 киловатт-час	$3,6007 \cdot 10^{13}$	$3,6000 \cdot 10^{6}$	$3,6720 \cdot 10^{5}$	1	1,3600	$8,6028 \cdot 10^{5}$	$3,5536 \cdot 10^{4}$	$4,0068 \cdot 10^{-8}$
1 лошадиная сила-час . .	$2,648 \cdot 10^{13}$	$2,647 \cdot 10^{6}$	$2,700 \cdot 10^{5}$	0,7353	1	$6,331 \cdot 10^{5}$	$2,613 \cdot 10^{4}$	$2,947 \cdot 10^{-8}$
1 малая калория (15°C) .	$4,1855 \cdot 10^{7}$	4,1847	0,42684	$1,16241 \cdot 10^{-6}$	$1,5809 \cdot 10^{-6}$	1	$4,1308 \cdot 10^{-2}$	$4,6574 \cdot 10^{-14}$
1 литр-атмосфера . . .	$1,01\ 25 \cdot 10^{9}$	$1,01305 \cdot 10^{2}$	10,3331	$2,8140 \cdot 10^{-5}$	$3,827 \cdot 10^{-5}$	24,209	1	$1,12752 \cdot 10^{-12}$
1 грамм . . .	$8,9866 \cdot 10^{20}$	$8,9848 \cdot 10^{13}$	$9,1644 \cdot 10^{12}$	$2,4958 \cdot 10^{7}$	$3,394 \cdot 10^{7}$	$2,1471 \cdot 10^{13}$	$8,8691 \cdot 10^{11}$	1
R (газовая постоянная) .	$8,3148 \cdot 10^{7}$	8,3131	0,84794	$2,3092 \cdot 10^{-6}$	$3,141 \cdot 10^{-6}$	1,9866	$8,2061 \cdot 10^{-2}$	9,2[illegible]24·10^{-14}

* Международный.

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Период	Ряд	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
I	1	**1**.H 1,0080								**2**.He 4,003
II	2	**3**.Li 6,940	**4**.Be 9,02	**5**.B 10,82	**6**.C 12,010	**7**.N 14,008	**8**.O 16,0000	**9**.F 19,00		**10**.Ne 20,183
III	3	**11**.Na 22,997	**12**.Mg 24,32	**13**.Al 26,97	**14**.Si 28,06	**15**.P 30,98	**16**.S 32,066	**17**.Cl 35,457		**18**.Ar 39,944
IV	4	**19**.K 39,096	**20**.Ca 40,08	**21**.Sc 45,10	**22**.Ti 47,90	**23**.V 50,95	**24**.Cr 52,01	**25**.Mn 54,93	**26**.Fe 55,85 **27**.Co 58,94 **28**.Ni 58,69	
	5	**29**.Cu 63,54	**30**.Zn 65,38	**31**.Ga 69,72	**32**.Ge 72,60	**33**.As 74,91	**34**.Se 78,96	**35**.Br 79,916		**36**.Kr 83,7
V	6	**37**.Rb 85,48	**38**.Sr 87,63	**39**.Y 88,92	**40**.Zr 91,22	**41**.Nb 92,91	**42**.Mo 95,95	**43**.—	**44**.Ru 101,7 **45**.Rh 102,91 **46**.Pd 106,7	
	7	**47**.Ag 107,880	**48**.Cd 112,41	**49**.In 114,76	**50**.Sn 118,70	**51**.Sb 121,76	**52**.Te 127,61	**53**.J 126,92		**54**.Xe 131,3
VI	8	**55**.Cs 132,91	**56**.Ba 137,36	**57**.La 138,92 **58—71** Лантаниды	**72**.Hf 178,6	**73**.Ta 180,88	**74**.W 183,92	**75**.Re 186,31	**76**.Os 190,2 **77**.Ir 193,1 **78**.Pt 195,23	
	9	**79**.Au 197,2	**80**.Hg 200,61	**81**.Tl 204,39	**82**.Pb 207,21	**83**.Bi 209,00	**84**.Po 210	**85**.—		**86**.Rn 222
VII	10	**87**. —	**88**.Ra 226,05	**89**.Ac 227 **90—96** Актиниды						

Лантаниды (редкоземельные элементы)

58.Ce	**59**.Pr	**60**.Nd	**61**.—	**62**.Sm	**63**.Eu	**64**.Gd	**65**.Tb	**66**.Dy	**67**.Ho	**68**.Er	**69**.Tu	**70**.Yb	**71**.Lu
140,13	140,92	144,27		150,43	152,0	156,9	159,2	162,46	164,94	167,2	169,4	173,04	174,99

Актиниды

90.Th	**91**.Pa	**92**.U	**93**.Np	**94**.Pu	**95**.Am	**96**.Cm
232,12	231	238,0	239	239		

ПРИЛОЖЕНИЕ III

Таблица функций Эйнштейна для разных $x = \Theta/T$

(для вычисления колебательных членов в термодинамических функциях газообразных веществ; см. § 213 и 322)

$$x = \frac{\Theta}{T} = \frac{h\omega}{kT} = 4{,}798 \cdot 10^{-11} \frac{\omega}{T} \text{ (см. табл. 29 на стр. 301)}$$

$$C_E = R\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

$$\frac{U_E}{T} = \frac{1}{T}\int_0^T C_E \cdot dT = R\frac{x}{e^x - 1}$$

$$-\frac{F_E}{T} = \int \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_E \cdot dT = -R \ln(1 - e^{-x})$$

$$S_E = -\frac{\partial F_E}{\partial T} = R\frac{x}{e^x - 1} - R \ln(1 - e^{-x})$$

$x = \frac{\Theta}{T}$	C_E	$\frac{U_E}{T}$	$-\frac{F_E}{T}$	S_E
0	1,986	1,986	∞	∞
0,10	1,983	1,888	4,67	6,56
0,15	1,981	1,841	3,89	5,73
0,20	1,979	1,761	3,39	5,19
0,25	1,976	1,747	2,99	4,74
0,30	1,974	1,702	2,68	4,39
0,35	1,967	1,659	2,42	4,08
0,40	1,960	1,615	2,20	3,82
0,45	1,952	1,572	2,02	3,60
0,5	1,945	1,531	1,85	3,38
0,6	1,927	1,449	1,58	3,03
0,7	1,907	1,371	1,36	2,73
0,8	1,883	1,297	1,18	2,48
0,9	1,857	1,224	1,04	2,26
1,0	1,828	1,090	0,911	2,067
1,2	1,761	1,027	0,712	1,738
1,4	1,691	0,910	0,562	1,472
1,6	1,611	0,804	0,448	1,251
1,8	1,527	0,708	0,358	1,066
2,0	1,438	0,623	0,288	0,910
2,2	1,347	0,545	0,233	0,777

$x = \frac{\Theta}{T}$	C_E	$\frac{U_E}{T}$	$-\frac{F_E}{T}$	S_E
2,4	1,255	0,478	0,188	0,664
2,6	1,163	0,417	0,153	0,567
2,8	1,073	0,360	0,124	0,484
3,0	0,985	0,312	0,101	0,433
3,2	0,901	0,270	0,083	0,352
3,4	0,820	0,233	0,067	0,300
3,6	0,777	0,201	0,055	0,255
3,8	0,671	0,173	0,044	0,217
4,0	0,604	0,148	0,036	0,187
4,2	0,541	0,127	0,029	0,156
4,4	0,484	0,109	0,024	0,132
4,6	0,431	0,0927	0,019	0,112
4,8	0,383	0,0790	0,016	0,095
5	0,339	0,0670	0,013	0,080
6	0,178	0,0293	0,004	0,034
7	0,0887	0,0127		
8	0,0427	0,0053		
9	0,0200	0,0022		
10	0,0088	0,0009		
11	0,0040	0,0004		
12	0,0017	0,0001		
13	0,0007			

Примечание. При промежуточных x достаточна для большинства целей линейная интерполяция. Таблицы с более узкими интервалами величин можно найти в справочниках, упомянутых на стр. 305.

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

Таблица функций Дебая для разных $x=\Theta/T$

(для вычисления термодинамических функций твердых веществ; см. § 208–212 и 322)

$$x=\frac{\Theta}{T}=\frac{\hbar\omega}{kT}=4{,}798\cdot10^{-11}\frac{\omega}{T}\ \text{(см. § 209)}$$

Теплоемкость:

$$C_v=\sum(3C_D)$$

Внутренняя энергия:

$$U=U_0+T\cdot\sum(3U_D/T)$$

Термодинамический потенциал при $v=\text{const}$

$$F=U_0+T\cdot\sum(3F_D/T)$$

Энтропия:

$$S=S_0+\sum(3S_D)$$

(для тел, подчиняющихся теореме Нернста, $S_0=0$)

Суммы распространяются на все атомы, образующие соединение

$x=\frac{\Theta}{T}$	$3C_D$	$3\frac{U_D}{T}$	$-3\frac{F_D}{T}$	$3S_D$	$x=\frac{\Theta}{T}$	$3C_D$	$3\frac{U_D}{T}$	$-3\frac{F_D}{T}$	$3S_D$
0	5,957	5,957	∞	∞	2,6	4,345	2,018	1,133	3,151
0,10	5,954	5,735	15,93	21,650	2,8	4,147	1,847	0,9893	2,836
0,15	5,950	5,629	13,75		3,0	3,947	1,689	0,8673	2,556
0,20	5,945	5,522	12,02	17,536	3,2	3,750	1,545	0,7629	2,308
0,25	5,938	5,419	10,80		3,4	3,556	1,413	0,6733	2,087
0,30	5,930	5,313	9,815	15,128	3,6	3,364	1,290	0,5932	1,886
0,35	5,920	5,214	9,046		3,8	3,178	1,183	0,5291	1,712
0,40	5,909	5,111	8,314	13,425	4,0	2,996	1,082	0,4709	1,553
0,45	5,897	5,015	7,723		4,2	2,822	0,9912	0,4204	1,412
					4,4	2,653	0,9077	0,3762	1,284
0,5	5,883	4,914	7,195	12,109	4,6	2,497	0,8330	0,3379	1,171
0,6	5,851	4,723	6,316	11,039	4,8	2,343	0,7635	0,3037	1,067
0,7	5,813	4,538	5,601	10,139					
0,8	5,770	4,359	5,008	9,368	5	2,197	0,7007	0,2739	0,9746
0,9	5,722	4,185	4,505	8,690	6	1,582	0,4610	0,1685	0,6295
					7	1,137	0,3129	0,1097	0,4226
1,0	5,669	4,018	4,079	8,097	8	0,8233	0,2179	0,0746	0,2925
1,2	5,549	3,698	3,336	7,064	9	0,6041	0,1560	0,0527	0,2087
1,4	5,412	3,400	2,820	6,220	10	0,4518	0,1149	0,0386	0,1535
1,6	5,259	3,123	2,385	5,508	11	0,3446	0,0870	0,0291	0,1161
1,8	5,094	2,866	2,032	4,898	12	0,2667	0,0672	0,0224	0,0896
2,0	4,918	2,628	1,742	4,370	13	0,2109	0,0526	0,0175	0,0701
2,2	4,737	2,409	1,503	3,912	14	0,1688	0,0420	0,0140	0,0560
2,4	4,543	2,205	1,302	3,507	15	0,1373	0,0343		

См. примечание к предыдущей таблице.

ПРИЛОЖЕНИЕ V

Стандартная таблица

теплот образования (теплосодержаний) ΔH^0_{298}, работ образования $\Delta\Phi^0_{298}$ и абсолютных энтропий S^0_{298} в стандартном состоянии (при 25°С и 1 *ат*)

Тепловой эффект реакции при 25°С и 1 *ат*:

$$Q^0_{298} = -\Delta H^0_{298} = -\Delta\Phi^0_{298} - 0{,}29815 \cdot \Delta S^0_{298} \qquad (a)$$

Максимальная работа реакции при 25°С и 1 *ат*:

$$A^0_{298} = -\Delta\Phi^0_{298} = -\Delta H^0_{298} + 0{,}29815 \cdot \Delta S^0_{298} \qquad (b)$$

Изменение энтропии при реакции при 25°С и 1 *ат*:

$$\Delta S^0_{298} = (\Delta H^0_{298} - \Delta\Phi^0_{298})/0{,}29815 \qquad (c)$$

Константа равновесия реакции при 25°С и 1 *ат*:

$$\lg K^0_{p298} = -0{,}73315 \cdot \Delta\Phi^0_{298} = 0{,}21858 \cdot \Delta S^0_{298} - 0{,}73315 \cdot \Delta H^0_{298} \qquad (d)$$

(Соотношения справедливы для реакций, идущих при $p = \text{const}$. Константа равновесия выражена через парциальные давления в атмосферах).

Примечание 1. Эта таблица представляет собой извлечение, составленное, главным образом, на основании новых оригинальных литературных данных, а также из источников, упомянутых на стр. 305. Те две из трех термодинамических функций, которые заданы из опытных данных или статистических расчетов, набраны жирным шрифтом. Третья термодинамическая функция вычислена из них с помощью зависимости (с). Величины ΔH^0_{298} и $\Delta\Phi^0_{298}$ даны в *ккал/моль*, а S^0_{298} в *кал/моль·град*.

Предполагается, что элементы находятся в тех стандартных состояниях, для которых в таблице их ΔH^0_{289} и $\Delta\Phi^0_{298}$ равны нулю (например, графит, ромбическая сера, жидкий бром, твердый иод).

Примечание 2. Для реакции

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

разности $\Delta\varphi$ составляются по следующему образцу:

$$\Delta\varphi = (\nu_1'\varphi' + \nu_2'\varphi_2'' + \ldots) - (\nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 + \ldots)$$

где $\varphi = S^0_{298}$ или ΔH^0_{298} или $\Delta\Phi^0_{298}$ для соответствующего элемента или соединения.

Вещество	Состояние	ΔH^0_{298}	$\Delta \Phi^0_{298}$	S^0_{298}
		I. Элементы		
H_2	г	0	0	31,23
H атомный	г	+ 51,8	+ 48,3	27,41
D_2	г	0	0	34,37
D атомный	г	+ 52,3	+ 49,1	29,44
HD	г	+ 0,123	— 0,351	34,39
O_2	г	0	0	49,02
O_3	г	+ 33,93	+ 38,85	57,0
C графит	тв	0	0	1,36
C алмаз	тв	+ 0,450	+ 0,220	0,59
N_2	г	0	0	45,79
Cl_2	г	0	0	53,31
Cl атомный	г	+ 28,43	+ 25,04	38,02
Br_2	ж	0	0	35,78
Br_2	г	+ 7,59	+ 0,76	58,67
J кристал.	тв	0	0	13,56
J_2	г	+ 15,12	+ 4,62	62,29
J атомный	г	+ 17,58	+ 14,39	41,83
S ромбич.	тв	0	0	7,78
S_2	г	+ 29,64	+18,28	53,64
Li	тв	0	0	7,6
Na	тв	0	0	12,25
K	тв	0	0	15,2
Mg	тв	0	0	7,76
Ca	тв	0	0	7,92
Al	тв	0	0	6,64
Cu	тв	0	0	7,82
Zn	тв	0	0	10,00
Fe, α-	тв	0	0	6,54
Mn	тв	0	0	7,3
Ag	тв	0	0	10,0

Продолжение

Вещество	Состояние	ΔH^0_{298}	$\Delta \Phi^0_{298}$	S^0_{298}
II. Неорганические соединения				
H_2O	г	— 57,801	— 54,629	45,10
H_2O	ж	— 68,318	— 56,681	16,71
H_2O_2	ж	— 44,87	— 28,2	24,4
OH	г	+ 5,98	+ 4,85	43,91
HCl	г	— 22,03	— 22,74	44,66
HBr	г	— 8,31	— 12,50	47,48
HJ	г	+ 6,50	+ 0,46	49,4
HCN	г	+ 32,90	+ 28,51	54,63
H_2S	г	— 4,80	— 7,83	49,2
NH_3	г	— 11,04	— 3,94	45,95
N_2O	г	+ 19,47	+ 24,77	52,58
NO	г	+ 21,53	+ 20,10	52,2
NO_2	г	+ 7,96	+ 12,28	57,5
N_2O_4	г	+ 2,24	+ 23,44	72,7
CO	г	— 26,393	— 32,778	47,28
CO_2	г	— 94,030	— 94,242	51,09
SO_2	г	— 70,94	— 71,6	59,0
SO_3	г	— 94,44	— 87,0	56,4
CS_2	г	+ 35,2	+ 17,6	76,0
CCl_4	г	— 25,6	— 16,5	74,2
LiCl	тв	— 97,6	— 91,6	14,2
NaCl	тв	— 98,3	— 91,8	17,1
KCl	тв	—104,4	— 97,6	19,1
NaBr	тв	— 86,8	— 83,1	17,8
KBr	тв	— 94,1	— 90,5	21,0
NaJ	тв	— 69,2	— 68,5	23,5
KJ	тв	— 78,7	— 77,5	25,0
LiOH	тв	—115,3	—105,1	13,7
NaOH	тв	—102,7	— 90,8	12,4
KOH	тв	—102,6	— 93,0	23,0
MgO	тв	—145,8	—138,1	6,4

Продолжение

Вещество	Состояние	ΔH^0_{298}	$\Delta \Phi^0_{298}$	S^0_{298}
CaO	тв	—151,7	—141,7	9,0
Al_2O_3	тв	—393,3	—371,4	12,4
ZnO	тв	— 83,3	— 76,1	10,4
Cu_2O	тв	— 39,3	— 34,5	24,1
CuO	тв	— 34,9	— 28,4	10,4
FeO	тв	— 64,2	— 58,7	12,7
Fe_3O_4 магнетит	тв	—266,8	—241,9	34,2
Fe_2O_3 гематит .	тв	—195,2	—176,1	22,6
MnO	тв	— 96,7	— 91,5	14,4
$NaNO_3$	тв	—112,5	— 88,4	27,9
KNO_3	тв	—118,8	— 95,8	31,8
CaS	тв	—116	—117	13,5
ZnS	тв	— 41,5	— 42,7	13,8
CuS	тв	— 11,7	— 11,8	15,9
FeS	тв	— 22,8	— 23,6	17,0

III. Органические соединения

Вещество	Состояние	ΔH^0_{298}	$\Delta \Phi^0_{298}$	S^0_{298}
CH_4 метан . .	г	— 17,87	— 12,09	44,44
C_2H_6 этан . . .	г	— 20,19	— 7,79	54,84
C_3H_8 пропан .	г	— 24,75	— 5,55	64,59
C_4H_{10} н.-бутан	г	— 29,7	— 3,63	74,10
C_5H_{12} н.-пентан	г	— 34,7	— 1,62	83,2
C_6H_{14} н.-гексан	г	— 40,0	+ 0,08	92,3
C_7H_{16} н.-гептан	г	— 45,4	+ 1,75	101,3
C_8H_{18} н.-октан	г	— 52,7	+ 3,4	110,5
C_2H_4 этилен . .	г	+ 12,56	+ 16,28	52,70
C_3H_6 пропилен	г	+ 4,96	+ 14,73	65,02
C_4H_8 1-бутен .	г	+ 0,38	+ 16,81	75,3
C_2H_2 ацетилен	г	+ 57,15	+ 49,97	48,03
C_6H_6 бензол .	ж	+ 11,12	+ 29,40	40,56
C_7H_8 толуол .	ж	+ 1,93	+ 26,50	52,06
$C_{10}H_8$ нафталин	тв	+ 18,13	+ 45,20	47,74
$C_{14}H_{10}$ антрацен	тв	+ 28,39	+ 64,80	53,09

Продолжение

Вещество	Состояние	ΔH^0_{298}	$\Delta\Phi^0_{298}$	S^0_{298}
$C_{14}H_{10}$ фенантрен	тв	+ 16,94	+ 54,10	50,59
CH_3OH метиловый спирт	ж	— 57,03	— 39,96	31,09
C_2H_5OH этиловый спирт	ж	— 66,35	— 42,20	39,94
C_3H_7OH пропиловый спирт	ж	— 73,21	— 40,9	45,16
C_4H_9OH н.-бутиловый спирт	ж	— 79,61	— 40,4	54,6
$C_5H_{11}OH$ н.-амиловый спирт	ж	— 85,77	— 39,1	62,2
$HCHO$ формальдегид	г	— 28,48	— 27,1	52,4
$HCOOH$ муравьиная кислота	ж	— 99,45	— 85,2	33,7
CH_3COOH уксусная кислота	ж	—116,00	— 94,5	42,1
C_6H_5OH фенол . . .	тв	+ 16,55	— 11,00	34,0
$C_6H_5NH_2$ анилин . .	ж	+ 63,68	+ 35,40	45,54
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ ацетон	ж	— 57,3	— 35,1	47,9
NH_2CONH_2 мочевина	тв	— 78,6	— 47,3	29,3
$C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ хингидрон	тв	—137,8	— 78,0	70,5
$C_6H_4O_2$ хинон	тв	— 45,6	— 21,8	39,6
$C_6H_4(OH)_2$ гидрохинон	тв	— 87,9	— 53,0	33,9

ПРИЛОЖЕНИЕ VI

Таблица величин M_n

(для приближенного вычисления термодинамических функций с помощью стандартной таблицы этих функций; см. § 308)

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,15^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,15^n}{n} \quad (\text{при } n \neq 0)$$

t °C	T	$10^3/T$	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^{-5}$
0	273,15	3,6609	0,0040	0,0011	0,0003	0,0047
25	298,15	3,3539	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
50	323,15	3,0944	0,0032	0,0010	0,0003	0,0034
100	373,15	2,6798	0,0234	0,0075	0,0024	0,0227
150	423,15	2,3631	0,0547	0,0185	0,0063	0,0491
200	473,15	2,1134	0,0919	0,0324	0,0115	0,0769
250	523,15	1,9115	0,1322	0,0484	0,0180	0,1040
300	573,15	1,7447	0,1737	0,0660	0,0257	0,1295
350	623,15	1,6047	0,2156	0,0848	0,0344	0,1530
400	673,15	1,4855	0,2573	0,1044	0,0442	0,1745
450	723,15	1,3828	0,3006	0,1249	0,0549	0,1943
500	773,15	1,2934	0,3385	0,1459	0,0666	0,2123
550	823,15	1,2148	0,3777	0,1674	0,0792	0,2288
600	873,15	1,1453	0,4160	0,1893	0,0927	0,2439
650	923,15	1,0832	0,4532	0,2116	0,1072	0,2578
700	973,15	1,0275	0,4893	0,2341	0,1225	0,2706
750	1023,15	0,97736	0,5254	0,2569	0,1387	0,2824
800	1073,15	0,93183	0,5586	0,2798	0,1557	0,2933
850	1123,15	0,89034	0,5917	0,3030	0,1737	0,3035
900	1173,15	0,85240	0,6240	0,3263	0,1925	0,3129
950	1232,15	0,81756	0,6552	0,3498	0,2121	0,3216
1000	1273,15	0,78545	0,6858	0,3733	0,2326	0,3299
1050	1323,15	0,75577	0,7155	0,3970	0,2540	0,3375
1100	1373,15	0,72825	0,7444	0,4208	0,2762	0,3447
1150	1423,15	0,70266	0,7725	0,4446	0,2993	0,3514
1200	1473,15	0,67881	0,7999	0,4686	0,3232	0,3578
1250	1523,15	0,65653	0,8267	0,4926	0,3480	0,3638
1300	1573,15	0,63566	0,8527	0,5167	0,3736	0,3694

Продолжение

t °C	T	$10^3/T$	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^{-5}$
1350	1623,15	0,61608	0,8782	0,5408	0,4001	0,3748
1400	1673,15	0,59767	0,9031	0,5650	0,4274	0,3798
1450	1723,15	0,58033	0,9272	0,5892	0,4556	0,3846
1500	1773,15	0,56396	0,9510	0,6135	0,4845	0,3892
1550	1823,15	0,54850	0,9732	0,6378	0,5144	0,3935
1600	1873,15	0,53386	0,9968	0,6622	0,5450	0,3976
1650	1923,15	0,51998	1,0168	0,6865	0,5766	0,4016
1700	1973,15	0,50680	1,0408	0,7110	0,6089	0,4053
1750	2023,15	0,49428	1,0598	0,7354	0,6421	0,4089
1800	2073,15	0,48236	1,0830	0,7599	0,6761	0,4123
1850	2123,15	0,47100	1,1034	0,7844	0,7110	0,4156
1900	2173,15	0,46016	1,1235	0,8089	0,7467	0,4187
1950	2223,15	0,44981	1,1432	0,8334	0,7833	0,4217
2000	2273,15	0,43992	1,1616	0,8580	0,8206	0,4246